

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

HASSAN DJAVANMARD-HAGHI

Première thèse

**Contribution à la synthèse
et à l'étude des dispersants pour les lubrifiants-préparation
et propriétés de quelques dialcoyl tétrahydronaphtalènes
et de leurs sulfonates**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 mai 1962, devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE	<i>Président.</i>
CHAMPETIER	} <i>Examineurs.</i>
WILLEMART	

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1964, vol. XIX, n° 1

PARIS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

HASSAN DJAVANMARD-HAGHI

Première thèse

**Contribution à la synthèse
et à l'étude des dispersants pour les lubrifiants-préparation
et propriétés de quelques dialcoyl tétrahydronaphtalènes
et de leurs sulfonates**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 mai 1962, devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE	<i>Président.</i>
CHAMPETIER	} <i>Examineurs.</i>
WILLEMART	

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1964, vol. XIX, n° 1

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

JULIA G..... T Analyse sup. et Algèbre sup.
DE BROGLIE..... T Théories physiques.
PRENANT..... T Anat. et Histol. comp.
GRASSE..... T Évolution des êtres orga-
nisés.

PRÉVOST..... T Chimie organique.
CHAUDRON..... T Chimie appliquée.
WYART..... T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale (Orsay).
AUGER P..... T Physique quantique et Rela-
tivité.

MONNIER..... T Physiologie générale.
PIVETEAU..... T Paléontologie.
ROCARD..... T Physique (E. N. S.).
CARTAN..... T Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE..... T Chimie générale.
FAVARD..... T Géométrie supérieure.
COULOMB..... T Physique du Globe.
M^{lle} COUSIN..... T Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN..... T Chimie minérale.
DRACH..... T Zoologie.
KASTLER..... T Physique (E. N. S.).
EPHROSSI..... T Génétique.
RIVIÈRE..... T Géologie (S. P. C. N.) et
Sédim.

GAUTHERET..... T Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS R..... T Recherches physiques.
THOMAS A..... T Biologie cellulaire.
ARNULF..... T Optique appliquée.
MORAND M..... T Physique Enseignement.
SOLEILLET..... T Physique (P. C. B.).
FORTIER..... T Mécanique expérimentale des
fluides.

DANJON..... T Astronomie.
PETIT..... T Biologie maritime.
QUENEY..... T Météorologie et Dynamique
atmosphérique.

GALLIEN..... T Embryologie.
EICHHORN..... T Botanique.
DE CUGNAC..... T Biol. végétale (S. P. C. N.).
M^{lle} CAUCHOIS..... T Chimie physique.
THELLIER..... T Physique du Globe.
L'HÉRITIER..... T Biologie générale (Orsay).
GRIVET..... T Radio-électricité (Orsay).
PONCIN..... T Mécanique générale.
DUBREIL..... T Arithmétique et théorie des
nombres.

QUELET..... T Chimie organique.
CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER..... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER..... T Micropaléontologie.
JUNG..... T Pétrographie.
TRILLAT..... T Microscopie et Diffraction
électronique.

WIEMANN..... T Chimie organ. et structur.
JACQUINOT..... T Spectroscopie et Physique
céleste (Orsay).

VASSY..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES..... T Théories physiques.
AMIEL..... T Chimie générale.
HOCART..... T Minéralogie et Cristallogr.
MATHIEU J.-P..... T Physique (Optique).
COUTEAUX..... T Biologie animale (P. C. B.).
MAY..... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET..... T Théorie des fonct. et Topol.
FELDMANN..... T Biologie végétale marine.
GUINIER..... T Phys. des solides (Orsay).
JOST..... T Physiologie comparée.
FORTET..... T Calcul des probabilités et
Physique mathématique.

SCHWARTZ..... T Calc. différentiel et intégral.
CHOUARD..... T Physiologie végétale.
MALAVARD..... T Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT..... T Calc. différentiel et intégral.
NORMANT..... T Synthèse organique générale.
BÉNARD..... T Chimie minérale.
BUVAT..... T Botanique (E. N. S.).
DUGUE..... T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC..... T Psychophysiologie.

ULRICH..... T Physiologie végétale.
MARÉCHAL..... T Optique théorique et appli-
quée.

KIRRMANN..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD..... T Botanique.
M^{lle} LE BRETON..... T Physiologie de la nutrition.
SALEM..... T Mathématiques générales.
LELONG..... T Application de l'analyse à la
géométrie.

DEVILLERS..... T Anatomie et Histologie com-
parées.
EHRESMANN..... T Topologie algébrique.
FRANÇON..... T Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD..... T Géog. physique et Géologie
dynamique.

GODEMENT..... T Mathématiques (M. P. C.).
PISOT..... T Tech. mathém. de la phys.
ROCH..... T Géologie.
SCHATZMAN..... T Astrophysique.
TERMIER..... T Paléontologie stratigr.
ZAMANSKY..... T Mathématiques générales.
LENNUIER..... T Physique (M. G. P.).
RIZET..... T Génétique (Orsay).
ROUTHIER..... T Géologie appliquée.
M^{lle} TONNELAT..... T Physique théorique.
DIXMIER..... T Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY..... T Chimie générale.
AIGRAIN..... T Electrotechnique générale.
BRUSSET..... T Chimie systématique.
LÉVY M..... T Physique théorique des hau-
tes énergies (Orsay).

M^{lle} CHAIX..... T Chimie biologique.
M^{lle} HUREL-PY..... T Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX..... T Chimie (M. P. C.).
BRUN..... T Méc. théorique des fluides.
LEDERER..... T Chimie biologique.
M^{lle} DUBREIL..... T Mathém. (Agrégation).
M^{lle} LELONG..... T Mathématiques (E. N. S.).
BELLAIR..... T Géologie (S. P. C. N.).
COTTE..... T Physique électricité.
DUBOIS I.-E..... T Chimie organique.
LAMOTTE..... T Zoologie (E. N. S.).

MICHEL A..... T Chimie minérale (Orsay).
OLMER..... T Energétique générale.
ROUAULT..... T Électricité (Orsay).
GAUTHIER..... T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ..... T Chimie physique.
BROSSEL..... T Physique atomique.
BUSER..... T Physiologie comparée.
CAMUS..... T Physiol. vég. (B. M. P. V.).
CASTAING..... T Physique (Orsay).
CURIEN..... T Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE..... T Physiologie vég. (Orsay).
NOIROT..... T Évolution des êtres org.
PANNETIER..... T Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES..... T Zoologie.
PULLMANN..... T Chimie théorique.
TEILLAC..... T Physique nucléaire et Radio-
activité.

TONNELAT..... T Biologie physico-chimique.
VILLE..... T Économétrie.
WILLEMART..... T Chimie (P. C. B.).
DODE..... T Chimie (Orsay).
FREYMAN..... T Recherches physiques.
GUINOCHE..... T Biologie végétale (S. P. C. N.)
(Orsay).

ROLLET..... T Chimie (P. C. B.).
M^{lle} JOSIEN..... T Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY..... T Géométrie algébrique et
Théorie des groupes.

ARNOULT..... T Electronique (Orsay).
CHAPELLE..... T Physique (Orsay).
DELANGE..... T Mathématiques (Orsay).
DENEY..... T Mathém. génér. (Orsay).
GERMAIN..... T Méc. théorique des fluides.
LUCAS G..... T Géologie.
ALLARD..... T Chimie physique.
BERTHELOT..... T Phys. fondam. des hautes
énergies (Orsay).

BRICARD..... T Météorologie et physique de
l'atmosphère.

M^{lle} ALBE-
FESSARD..... T Psychophysiologie.
FRIEDEL..... T Phys. des solides (Orsay).
JULIA M..... T Etudes des moléculaires natu-
relles complexes.

LENDER..... T Biologie animale (S. P. C. N.)
(Orsay).

MAGAT..... T Physico-chimie des radio-
éléments.

M^{lle} QUINTIN..... T Electrochimie.
MONOD..... T Chimie du métabolisme.
BENOIT..... T Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL..... T Analyse numérique.
CHARLOT..... T Chimie analytique.
HAISSINSKY..... T Radiochimie.
LEMEÉ..... T Phys. végétale (B. M. P. V.)
(Orsay).

GUERIN..... T Chimie (M. P. C.) (Orsay).
CHATELET M..... T Chimie (P. C. B.).
JEAN..... T Physique nucléaire (Orsay).
MATTIER..... T Physique (S. P. C. N.).
MICHEL L..... T Physique théor. des hautes
énergies (Orsay).

BERGERARD..... T Zoologie (Orsay).
BERTEIN..... T Electronique (Orsay).
BOUSSIÈRES..... T Chimie des radio-éléments
(Orsay).

M^{lle} COUTURE..... T Thermodynamique et Méca-
nique physique.

ELLENBERGER..... T Géologie appl. sur le terr.
FRANC..... T Biologie animale (P. C. B.).
SCHNELL..... T Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI..... T Physiologie générale.
ACHER..... T Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN..... T Biologie anim. (P. C. B.).
BEAUMONT..... T Biologie anim. (S. P. C. N.).
BLAMONT..... T Géophysique ionosphère.
BOURREAU..... T Botanique.
CURIE D..... T Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA..... T Géologie.

FRÉON..... T Chimie organique (Orsay).
HELLER..... T Physiologie végétale.
TORTRAT..... T Calcul des probabilités.
CAILLI EUX..... T Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN..... T Physique (S. P. C. N.).
DAUDEL..... T Mécanique ondulatoire ap-
pliquée à la chimie théor.
et à la physique nucléaire.
Biologie végét. (S. P. C. N.).

M^{lle} FOURCROY..... T Biologie végét. (S. P. C. N.).
M^{lle} CHOQUET-
BRUHAT..... T Mécanique analytique et
Mécanique céleste.

M^{lle} VEIL..... T Physiologie générale.
LWOFF..... T Microbiologie.
SIESTRUNCK..... T Mécanique physique et expé-
rimentale.

LACOMBE..... T Métallurg. des métaux nucl.
BROCHARD..... T Physique (P. C. B.) (Orsay).
CABANNES..... T Mécanique générale.
LESIEUR..... T Mathém. (M. P. C.) (Orsay).
MAZET..... T Mécanique générale (Orsay).
CAIRE..... T Géographie phys. et Géol.
dynamique.

COMOLET..... T Mécanique des fluides.
CORABŒUF..... T Physiologie animale.
DELLOUE..... T Physique de l'exosphère.
GORENFLOT..... T Botanique II (Orsay).
HOUILLE..... T Biologie animale (P. C. B.).
JULLIEN J..... T Chimie (P. C. B.).

MALGRANGE..... T Tech. math. de la phys.
OLIVIER..... T Antropologie.
NOZERAN..... T Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE..... T Physique (E. N. S.) (Orsay).
CHEVAUGEON..... T Botanique (Orsay).
KAHANE..... T Mathématiques (Orsay).
SAMUEL..... T Mathém. E. N. S. féminines.
KOURGANOFF..... T Astronomie (Orsay).
THIRY..... T Mécanique céleste.

Secrétaire général..... R. POUILLAIN.



Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de l'*Institut Français du Pétrole*.

Je remercie vivement M. le Professeur LAFFITTE d'avoir bien voulu en accepter la direction et présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. le Professeur CHAMPETIER, membre de l'Institut et à M. le Professeur WILLEMART, qui m'ont fait l'honneur de faire partie du jury.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance :

— à la direction de l'*Institut Français du Pétrole* pour l'autorisation et les facilités qui m'ont été accordées pour la préparation de cette thèse.

— à M. le Professeur BOISSELET, conseiller scientifique à l'*Institut Français du Pétrole*, qui a été à l'origine de ce travail et dont les conseils m'ont beaucoup aidé.

Je remercie enfin tous mes collègues de l'*Institut Français du Pétrole* qui m'ont fait bénéficier de leur expérience pour la réalisation des différents essais et analyses.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Première partie

CHOIX ET SYNTHÈSE D'ADDITIFS DISPERSANTS

Chapitre I. Additifs dispersants pour les lubrifiants.

Chapitre II. Recherche et choix d'une méthode de préparation pour les alcoylcyclohexyltétralines sulfonates.

Chapitre III. Synthèse des produits — Partie expérimentale.

Deuxième partie

RELATIONS PROPRIÉTÉS-STRUCTURE

Chapitre I. Recherche des relations propriétés - structure des sulfonates d'alcoylcyclohexyltétralines.

Chapitre II. Recherche des relations propriétés - structure des alcoylcyclohexyltétralines.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le présent travail entre dans le cadre d'études faites à l'*Institut Français du Pétrole* — (1) à (12) — sur la préparation et le mécanisme d'action des additifs d'huiles de graissage dites « détergentes ». Ces additifs sont des composés chimiques doués de propriétés dispersives, dont le rôle essentiel est de maintenir en suspension, dans l'huile, les particules charbonneuses qui prennent naissance lors du fonctionnement des moteurs et particulièrement dans le cas des moteurs Diesel.

L'importance économique de ces produits et l'intérêt d'une compréhension aussi approfondie que possible du phénomène de la tensio-activité en milieu non polaire dont les résultats serviraient à l'amélioration des produits existants et à l'élaboration de nouveaux produits, justifient les nombreuses recherches entreprises dans les laboratoires et les instituts spécialisés dans le domaine pétrolier.

Une des difficultés rencontrée dans de telles recherches provient du fait qu'il est difficile de disposer de substances actives dont la structure soit bien définie. Les études sont, le plus souvent, menées en utilisant des substances issues de matières premières naturelles, telles que les fractions pétrolières, dont la structure est encore très mal connue.

Dans ces conditions, toute corrélation établie entre les propriétés étudiées et la structure des produits ne peut être que sujette à réserves, ce qui en réduit très sensiblement la portée et l'intérêt.

Une autre difficulté réside dans le choix d'une méthode d'expérimentation satisfaisante. En effet, bien qu'un grand nombre de méthodes soient proposées pour l'étude des propriétés dispersives des huiles détergentes, la plupart d'entre elles, de par leur principe même, ne sont basées que sur un ou deux facteurs et font abstraction de nombreuses autres variables intervenant dans le phénomène complexe de la détergence. C'est le cas notamment des essais basés sur la sédimentation (13), la centrifugation (14), la filtration (15) et la chromatographie (15). D'autres essais où l'huile est, périodiquement, mise en contact avec une masse chauffante (16) (17) (18), ne sont non plus exempts de critiques, puisque l'oxydation y joue un rôle prépondérant.

En définitive, à défaut d'essais en service réel, l'expérimentation sur moteurs au banc est encore le moyen le plus sûr pour se rendre compte, dans un délai relativement court, de la qualité d'une huile de graissage. Or, certains de ces essais tel que celui effectué sur moteur Caterpillar (19), nécessitent des quantités assez importantes d'huile et par conséquent d'additifs pour chaque opération (1 à 3 kg).

Il était donc essentiel de disposer d'une méthode simple, rapide et souple permettant de fabriquer des quantités importantes d'additifs à un degré de pureté suffisant, compatible avec une étude de relations propriétés-structure. C'est une telle méthode que nous avons cherchée à mettre au point et avons appliquée à l'étude des sulfonates alcalinoterreux à haut poids moléculaire de la série des alcoylcyclohexyltéralines.

PREMIÈRE PARTIE

CHOIX ET SYNTHÈSE D'ADDITIFS DISPERSANTS

CHAPITRE I

ADDITIFS DISPERSANTS POUR LES LUBRIFIANTS

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES ADDITIFS

L'emploi des lubrifiants pour réduire le frottement remonte aux temps les plus anciens.

Les gravures d'un tombeau égyptien montrent, entre autres, un homme versant de l'huile sur des planches pour faciliter le glissement d'un traîneau chargé de pierres (20). Cependant, c'est l'avènement de la machine à vapeur qui marque le point de départ de l'ère du machinisme dont le développement et les progrès sont allés de pair avec ceux des lubrifiants. La production de travail se heurte toujours aux forces de frottement. Il en résulte que dans toute machine une partie plus ou moins importante de l'énergie est transformée en chaleur, ce qui correspond à une diminution de son rendement utile.

Les lubrifiants ont pour rôle de :

- réduire les frottements parasites ou résistances passives des machines et d'augmenter ainsi le rendement mécanique ;
- combattre l'usure et la corrosion des organes des machines ;
- participer à l'équilibre thermique ;
- contribuer à parfaire l'étanchéité aux gaz et aux liquides ;
- permettre l'évacuation des impuretés qui prennent naissance dans la machine et dont l'accumulation pourrait compromettre les fonctions citées.

La qualité d'un lubrifiant dépend de son aptitude à assurer ces divers rôles. Cette aptitude n'est pas égale pour toutes les fonctions énumérées. Ainsi certains lubrifiants peuvent ne pas être suffisamment stables quand ils sont soumis à des températures relativement élevées. D'autres présentent une variation trop importante de la viscosité en fonction de la température. Ces insuffisances sont d'autant plus soulignées que les moteurs sont plus modernes. Ces derniers imposent aux lubrifiants des conditions de fonctionnement particulièrement dures (températures extrêmes, volume plus réduit de lubrifiant pour une même puissance, etc.). D'autre part, l'emploi d'alliages nouveaux dans la construction de certains organes des moteurs (coussinets en cuivre-plomb) exige certaines qualités que les huiles lubrifiantes ne possèdent généralement pas.

L'incorporation dans une huile de substances dites « additifs » permet de pallier les insuffisances et d'apporter les caractéristiques nouvelles que doivent présenter les lubrifiants modernes. Dans certains cas, l'utilisation des additifs dans les lubrifiants constitue un moyen d'obtenir un abaissement de prix de revient, en se substituant à l'application de méthodes complexes de raffinage.

Un additif peut être défini comme étant un produit qui ne se trouve pas normalement dans le lubrifiant, mais qui y est ajouté pour améliorer ses propriétés physiques, chimiques ou physico-chimiques (21).

L'utilisation des additifs peut être motivée par l'une ou l'ensemble des deux raisons suivantes :

- pour prévenir des modifications indésirables susceptibles de se produire, en cours de service, au sein du lubrifiant ;
- pour améliorer les qualités initiales du produit.

Différentes classes d'additifs peuvent être distinguées d'après les propriétés sur lesquelles ils permettent d'agir.

La classe la plus importante du point de vue tonnage et prix est celle des détergents qui représente à elle seule 50 % de tous les additifs pour lubrifiants (22).

2. ADDITIFS DISPERSANTS

Ces additifs dont la découverte est due à un hasard (20), ont pour rôle de maintenir en suspension les résidus de combustion ainsi que les produits de dégradation de l'huile formés pendant le service et d'empêcher ainsi la formation de dépôts sur différents organes du moteur surtout dans les canalisations d'amenée d'huile, qui autrement seraient obstruées. Le mot « détergent » qui évoque l'action de nettoyer est impropre pour qualifier ce type de produits qui devraient plutôt être appelés « dispersants ». L'emploi de ce type d'additifs, préconisé initialement dans certaines huiles pour moteur Diesel, connaît actuellement un énorme développement qui semble destiné à se poursuivre au fur et à mesure que les nouveaux moteurs apparaissent avec des exigences accrues de lubrification.

2.1. Constitution chimique des additifs dispersants.

Parmi les additifs détergents-dispersants, on peut distinguer deux grandes classes :

- les additifs renfermant un métal dans leur molécule ;

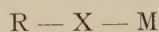
— les additifs ne contenant pas de métal (sans cendres).

Les premiers qui, jusqu'à une date très récente, représentaient exclusivement la totalité des produits utilisés constituent encore, à l'heure actuelle, la classe la plus importante malgré le développement, durant ces dernières années, des additifs sans cendres.

Leur structure chimique s'apparente à celle de produits similaires pour le milieu aqueux. Elle est constituée essentiellement de trois parties :

- 1) Un métal qui, en général, est le calcium, le baryum, le magnésium, le zinc ou l'aluminium ;
- 2) Un groupement polaire auquel le métal est fixé et qui assure la liaison avec la partie organique de la molécule. On rencontre le groupement sulfonique, l'hydroxyle, le carboxyle, etc. ;
- 3) Un groupement oléophile pour assurer la solubilité du composé dans l'huile. Ce groupement de poids moléculaire élevé est généralement hydrocarboné. Il peut être paraffinique, aromatique ou naphténiqne ou un mélange de ces trois types de structure.

La structure d'un additif dispersant peut donc être schématisé par :



où :

R : partie organique ;

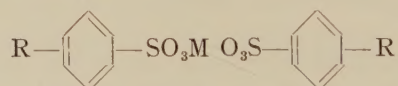
X : groupe de liaison ;

M : métal.

Les principaux types de composés, renfermant un métal, utilisés comme dispersants dans l'huile sont (26) : les sulfonates, les alcoylphénates, les alcoylphénates sulfurés, les alcoylphosphonates, les naphténiqnes, les alcoylsalicylates et d'autres sels d'acides complexes.

Ces composés sont parfois dits « basiques » quand ils renferment un excès de métal par rapport aux proportions stoechiométriques. La vraie structure des sels basiques n'est pas connue et plusieurs hypothèses existent à leur sujet (27).

Parmi ces divers produits, ce sont les sulfonates qui sont incontestablement les plus importants. Leur bas prix de revient et les performances, généralement satisfaisantes qu'ils réalisent aux températures moyennes et élevées, favorisent leur emploi d'une façon courante. Leur formule peut être représentée ainsi :



où R est une chaîne paraffinique normale ou ramifiée, qui peut également renfermer des cycles saturés et M représente un atome de métal bivalent de préférence Ca ou Ba.

Les premiers sulfonates solubles dans l'huile ont été obtenus lors du raffinage acide des fractions lourdes d'huile de pétrole.

2.1.1. Sulfonates à haut poids moléculaire.

Les additifs du type sulfonate sont divisés en deux groupes suivant la matière première dont ils dérivent ; on distingue :

- les sulfonates de pétrole ;
- les sulfonates de synthèse.

2. 1. 1. 1. Sulfonates de pétrole et leur constitution chimique.

Obtenus par sulfonation à l'oléum des distillats lourds de pétrole (28), les acides sulfoniques dont la neutralisation fournit des sulfonates présentent une structure très complexe. Ce point a fait

l'objet de nombreuses études qui ont toutes conclu dans ce sens. PÉTROFF (29) et SCHESTAKOFF (30) ont été parmi les premiers à rechercher la constitution des acides sulfoniques de pétrole. VON PILAT et ses collaborateurs (31) ont proposé en 1933 une classification de ces acides basée sur la solubilité de leur sel de calcium dans l'éther et dans l'eau (tableau I).

TABLEAU I.
CLASSIFICATION DES ACIDES SULFONIQUES DE PÉTROLE.

ACIDES SULFONIQUES	SOLUBILITÉ DE SEL DE Ca
Acides sulfoniques — α	insoluble dans l'éther et dans l'eau
Acides sulfoniques — β	soluble dans l'éther, mais insoluble dans l'eau
Acides sulfoniques — γ	insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'eau

Cette classification ne donne toutefois aucune indication sur la constitution de ces acides, leur mode de formation et la cause des différences de solubilité des sels de calcium.

SPERLING dans un travail sur les produits de sulfonation des huiles minérales, publié en 1948 (32), propose une classification des acides sulfoniques de pétrole en trois groupes principaux basée sur leur constitution et sur leurs propriétés. Ces trois groupes principaux sont eux-mêmes subdivisés, en huit sous-groupes, suivant la nature du radical attaché au groupement sulfonique. Le même auteur en appliquant la méthode d'analyse globale de Waterman, à une fraction pétrolière conduisant à des acides sulfoniques oléosolubles, trouve une composition de 38,76 % de carbone aromatique, 17,99 % de carbone naphtéinique et 43,25 % de carbone paraffinique.

Sur la base de ces données il propose la formule schématique suivante pour le radical organique des acides sulfoniques de pétrole :



Les travaux de DAVID en 1949 (33) ont montré que le poids moléculaire et la structure des acides sulfoniques de pétrole sont différents suivant l'origine du brut traité et le distillat lourd choisi. On peut se faire une idée de la complexité de cette structure en se référant à SACHANEN (34) qui, en se basant sur un travail de *Bureau of Standards*, indique que le nombre d'hydrocarbures individuels contenus dans les fractions « huile » s'élève à plus de quatre mille hydrocarbures dans le cas d'un pétrole américain de Ponca. L'auteur note également qu'aucun de ces hydrocarbures n'a été isolé jusqu'à présent.

Cependant, grâce aux travaux analytiques très poussés menés dans le but de préciser la constitution des hydrocarbures pétroliers à haut poids moléculaire, certaines conclusions intéressantes, relatives aux types d'hydrocarbures présents dans les huiles de pétrole, ont pu être tirées.

C'est ainsi que KING et ses collaborateurs (35) ont étudié l'applicabilité de six formules d'analyse dites globales dans le cas de quarante-quatre huiles tirées du pétrole et de cent cinquante hydrocarbures purs de synthèse à haut poids moléculaire. Cette étude leur a permis de constater que ces

formules d'analyse établies pour les huiles de pétrole, s'appliquent également de façon satisfaisante aux hydrocarbures de synthèse en général, sauf pour certains types d'entre eux tels que les hydrocarbures aromatiques mononucléaires et ceux à noyaux non condensés qui présentent des écarts considérables. Cette constatation suggérerait donc que ces types d'hydrocarbures ne sont pas présents dans les huiles de pétrole, tout au moins en quantités notables.

En résumé, il semble généralement admis que les constituants cycliques des huiles de pétrole se présentent sous forme de noyaux condensés (naphtalène, tétraline, décaline, phénanthrène, etc.) portant des chaînes paraffiniques de longueur variable.

C'est également pour cette raison que nous avons choisi les dérivés à haut poids moléculaire de la tétraline.

2. 1. 1. 2. Sulfonates de synthèse et leur structure chimique.

Les sulfonates de synthèse ont fait leur apparition à cause de l'insuffisance des tonnages disponibles de sulfonates de bonne qualité d'origine pétrolière.

On a cherché à réaliser toutes sortes de structures capables de conduire à des sulfonates oléosolubles. Un grand nombre de brevets couvrent la synthèse et l'utilisation de ces produits, mais on doit souligner que les indications données dans les brevets ne correspondent pas toujours à la réalité.

C'est ainsi que l'acide dinonylnaphtalène sulfonique est décrit dans un brevet (36) comme un acide soluble dans les huiles minérales et donnant des sulfonates oléosolubles tandis que d'autres brevets affirment que les acides dilauryl et dimyristyl-naphtalène monosulfoniques (37) (38) sont solubles dans l'eau. Cette affirmation est certainement fausse si l'on considère que l'augmentation de la longueur des chaînes latérales renforce le caractère oléosoluble des sulfonates aromatiques.

La fabrication des sulfonates de synthèse, d'un prix de revient initialement très supérieur aux sulfonates de pétrole, est devenue compétitive depuis que certains sous-produits industriels sont devenus disponibles ; l'un des plus intéressants de ces sous-produits est le résidu de fabrication du dodécylbenzène dont la valorisation, sous forme de sulfonates de synthèse solubles dans l'huile, a fait l'objet de nombreuses publications (39) à (43).

La structure chimique de ces sous-produits n'est pas connue avec précision. Toutefois, on sait qu'il s'agit d'un mélange de monoalcoylbenzènes et de dialcoylbenzènes méta et para (42).

Le poids moléculaire moyen se situe entre 330 et 390, ce qui correspond à dix-neuf à vingt-trois atomes de carbone dans la ou les chaînes alcoyles. Le nombre d'isomères dans un mélange de didodécylbenzènes serait de l'ordre de cinquante comme l'indique un travail récemment publié (44) sur l'application de la chromatographie en phase gazeuse à ce type de produits.

3. CHOIX D'UNE STRUCTURE D'HYDROCARBURE CONDUISANT A DES SULFONATES OLÉOSOLUBLES

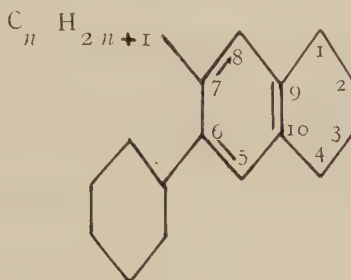
Ce choix a été fait en tenant compte des considérations suivantes :

- présence simultanée des trois types de carbone (aromatique, naphténique et aliphatique), comme vraisemblablement dans le cas des hydrocarbures pétroliers sulfonables ;
- facilité de faire varier le poids moléculaire dans une gamme assez étendue. Ce poids moléculaire devant être de l'ordre de 300 et plus (pour l'hydrocarbure) ;
- possibilité de sulfonation ultérieure sur la partie aromatique par la méthode directe, ce qui implique la présence de sommets libres sur le noyau aromatique.

Parmi les structures convenables, les alcoylcyclohexylbenzènes et les alcoyl(ar)tétrahydro-1,2,3,4-naphtalènes avaient déjà été préparés (45) avec une longueur de chaîne aliphatique allant de C_8 à C_{18} (nombres pairs seulement).

Nous avons choisi de préparer une série de cyclohexyl(ar)tétralines alcoylées sur le noyau aromatique par des chaînes aliphatiques de longueur variable allant de C_4 à C_{20} (PM = 270 à 494).

La formule générale de ces hydrocarbures est la suivante :



$n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$ et 20 .

Nous verrons par la suite que la position des deux substituants peut ne pas être tout à fait celle qui est indiquée ci-dessus, mais ceci ne change rien à la répartition de différents types de carbone, ni au poids moléculaire.

CHAPITRE II

RECHERCHE ET CHOIX D'UNE MÉTHODE DE PRÉPARATION POUR LES ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES SULFONATES

Nous devons rechercher un procédé de fabrication des sulfonates d'alkoalcyclohexyltétrahydro-naphtalène à partir de matières premières facilement accessibles et susceptibles d'être appliqué pour la préparation de quantités relativement importantes de produits.

Nous avons effectué une bibliographie de différentes méthodes possibles de synthèse des composés intermédiaires dans la préparation des sulfonates qui nous intéressaient et avons finalement retenu les méthodes qui nous ont semblé les plus convenables pour nos préparations.

1. MÉTHODES RETENUES

La recherche bibliographique a permis de choisir les méthodes suivantes pour la synthèse des produits nécessaires à notre travail.

1.1. Synthèse de la cyclohexyltétraline par l'alcoylation directe.

Parmi les cinq méthodes mentionnées dans la littérature — (46) à (50) — seule l'alcoylation directe nous a semblé convenir pour notre travail. En effet, ayant besoin de grandes quantités de produits, il ne pouvait être question de nous lancer dans des synthèses à plusieurs étapes mettant en jeu des produits rares et coûteux.

Nous avons donc retenu l'alcoylation de la tétraline par le cyclohexène en présence de catalyseur acide. Cependant, étant donné que cette méthode ne fournit qu'un mélange de deux isomères α et β ,

nous avons effectué une étude comparative de différents catalyseurs afin de choisir le procédé fournissant le produit le plus enrichi en un seul des deux isomères. Ainsi, avons-nous utilisé le chlorure d'aluminium, le trifluorure de bore, le composé d'addition trifluorure de bore-acide orthophosphorique, et enfin l'acide sulfurique concentré.

1.2. Synthèse des alcoylcyclohexyltétralines par l'alcoylation avec des alcools.

Parmi les deux voies qui s'offraient à nous pour la synthèse des alcoylcyclohexyltétralines en partant de cyclohexyltétraline, nous avons préféré l'alcoylation par les alcools aliphatiques normaux ou ramifiés, pour les raisons suivantes :

A pureté égale, les alcools sont plus accessibles que les halogénures d'alcoyles ou les α -oléfines correspondantes.

En fait, il est très difficile d'obtenir ces deux derniers types de réactifs à l'état pur surtout pour les termes supérieurs.

L'acylation par les halogénures d'acides, bien que devant généralement fournir des produits plus purs, présentait, dans notre cas, plusieurs inconvénients sérieux. En effet, la fragilité du noyau tétrahydronaphtalénique est connue depuis les travaux de SCHROETER (51) (52), BOEDTKER et RAMBECH (53). Ces auteurs ont observé qu'en présence de catalyseurs tels que le bromure ou le chlorure d'aluminium il y avait, même à 30-40° C, ouverture du cycle saturé de ce noyau avec formation de produits lourds tels que l' α -phényl (tétralyl-2) butane, β , β -ditétralyle, l'octahydrophénanthrène et d'autres substances. Or, l'acylation de la cyclohexyltétraline nécessiterait précisément d'importantes quantités de chlorure d'aluminium, ce qui favoriserait les réactions secondaires mentionnées.

D'autre part, la réduction des alcoylarylcétones à haut poids moléculaire qui seraient obtenues par cette méthode pourrait ne pas être très facile et constituerait en tout cas une étape supplémentaire assez longue.

Enfin, les halogénures d'acides supérieurs ne sont pas non plus des produits courants comme c'est le cas pour les alcools de même longueur de chaîne.

1.2.1. Emploi du trifluorure de bore comme catalyseur d'alcoylation avec les alcools.

La condensation des alcools avec les hydrocarbures aromatiques est connue depuis longtemps. Cette réaction peut s'effectuer avec les alcools primaires, secondaires et tertiaires en présence des mêmes catalyseurs employés dans l'alcoylation avec d'autres réactifs.

Toutefois, les alcools sont moins réactifs que les halogénures d'alcoyle. Le benzène, le toluène et le xylène peuvent être alcoylés par les alcools propyliques et butyliques à 40-80° C en présence de SO_4H_2 à 70-80 % (54). Dix volumes d'acide sont nécessaires pour un volume d'hydrocarbure pour obtenir de bons rendements. Le chlorure d'aluminium peut également servir comme catalyseur et donne, dans certains cas, de bons rendements à condition d'être employé en quantité suffisante (1 à 2 moles de Cl_3Al par mole d'alcool).

Un inconvénient majeur de ces catalyseurs est la nécessité d'en employer de grandes quantités si l'on veut obtenir un bon rendement.

De plus, si la réaction est relativement aisée avec les alcools aliphatiques inférieurs, il n'en est pas de même avec les termes supérieurs.

Le trifluorure de bore et ses composés de coordination constituent des catalyseurs dont l'emploi se développe depuis 1937. MC KENNA et SOWA (55) ont, les premiers, étudié l'alcoylation du benzène et de ses homologues par les alcools. Ils ont montré que des quantités équimoléculaires de réactifs, chauffées à 60° C pendant 6 heures en présence de BF_3 fournissent un mélange de mono, di et poly-

alcoylbenzènes. La facilité avec laquelle le benzène peut être alcoylé, en présence de BF_3 , par les alcools a été mise en relation avec l'aptitude de ces derniers à se déshydrater. C'est ainsi que l'alcoylation est notablement accélérée en présence d'agents déshydratants tels que l'anhydride phosphorique, SO_4H_2 ou l'acide benzène sulfonique (56) (57), surtout dans le cas des alcools primaires qui perdent leur eau avec le plus de difficulté.

Tous les types d'alcools peuvent, en général, donner lieu à condensation avec les aromatiques en présence de BF_3 ou de ses composés d'addition.

Différents alcools et hydrocarbures ont été condensés par cette méthode (55) à (64). De l'examen des travaux publiés sur ce sujet nous avons déduit les points suivants :

Influence de la structure de l'alcool.

En règle générale, les alcools primaires normaux sont les moins réactifs dans ce type de condensation. Avec le cyclohexylbenzène ou la tétraline, la condensation en présence du BF_3 seul, n'a pas lieu même à la température d'ébullition de l'hydrocarbure (45). L'emploi d'un déshydratant pour « assister » le BF_3 est donc nécessaire.

Les alcools primaires β -alcoylés présentent une particularité intéressante par le fait qu'ils réagissent très rapidement dans les conditions d'alcoylation sous la seule action du BF_3 . Ceci a été mis en évidence pour l'alcool éthyl-2 hexylique (45).

Les alcools secondaires réagissent bien plus vite que les primaires. Une étude complète sur l'alcoylation du benzène en présence de BF_3 par huit alcools amyliques a été récemment publiée (65). Ses conclusions sur la réactivité de différents alcools concordent avec ce qui vient d'être dit plus haut.

Influence de l'hydrocarbure.

L'influence de la structure des hydrocarbures aromatiques sur la réaction de condensation avec les alcools n'a pas été systématiquement étudiée jusqu'à présent.

Cependant, on sait que le benzène est difficilement alcoylé par les alcools aliphatiques supérieurs normaux en présence de BF_3 et P_2O_5 , du moins sous pression atmosphérique, tandis que la réaction s'effectue normalement à 130°C en autoclave fermé ($4\text{--}5\text{ kg/cm}^2$). D'autres réactions de ce type qui ne se font pas à la pression atmosphérique sont également favorisées et rendues possibles par l'élévation de la pression. C'est ainsi que ROMADANE et PELCHERS (66) ont obtenu de l'éthylbenzène avec un rendement de 48 % en alcoylant le benzène à $200\text{--}230^\circ\text{C}$ sous $100\text{--}120\text{ atm.}$ en 2-3 heures, par le composé moléculaire du trifluorure de bore avec l'alcool éthylique ($2\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{BF}_3$). A la pression atmosphérique, cette réaction n'a pas lieu même au bout de 48 h à 70°C (65). L'influence des substituants déjà présents sur le noyau aromatique ne devrait pas être négligeable bien que ce point ne semble pas avoir été l'objet d'études approfondies. Cependant, on pourrait remarquer, a priori, que la tétraline se laisse alcoyler moins facilement par les alcools que le naphthalène. La tétraline se comporte en effet comme un dérivé benzénique dialcoylé en position ortho. La substitution d'un troisième hydrogène du noyau benzénique par un radical cyclohexyle ne facilite guère l'alcoylation ultérieure par les alcools. Les conditions opératoires à employer dans ce cas seront donc plus sévères que celles applicables à l'alcoylation du naphthalène ou d'un hydrocarbure aromatique moins substitué.

Mécanisme de réaction.

Bien que cette réaction ait été largement appliquée depuis sa découverte, peu de recherches ont été effectuées au sujet du mécanisme par lequel elle se déroule. Les alcools forment avec le BF_3 des complexes acide-base au sens de LEWIS, relativement stables et il subsiste peu de doute quant au rôle de tels complexes en tant qu'intermédiaires réactifs dans l'alcoylation (67).

Le mécanisme proposé tout d'abord par MC KENNA et SOWA (55), admettant la formation intermédiaire d'une oléfine sur la double liaison de laquelle le benzène viendrait à se fixer a été infirmé par PRICE et CISKOWSKI (60) qui ont montré que le cyclohexanol ne donne pas naissance au cyclohexène sous l'action du BF_3 dans les mêmes conditions où en présence du naphthalène une rapide alcoylation se produit. De même l'alcool benzylique qui, en présence du BF_3 alcoyle rapidement le naphthalène, ne peut pas, de par sa structure même, donner naissance à une oléfine intermédiaire.

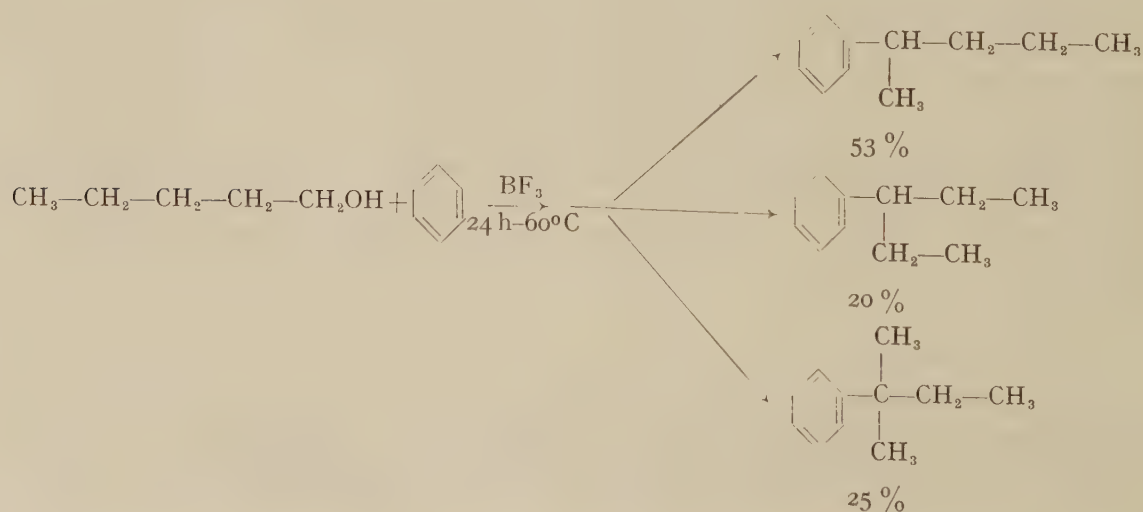
Ces auteurs suggèrent donc une fission hétérolytique du complexe alcool-trifluorure de bore en un ion carbonium lequel réagirait effectivement avec le noyau aromatique. Ce mécanisme convient pour rendre compte de la réactivité plus grande des alcools secondaires par rapport aux alcools primaires et de la transposition considérable qui est souvent observée (65). Il est analogue à celui communément admis pour la réaction de Friedel-Crafts avec les halogénures d'alcoyle et les acides de Lewis.

En fait, le mécanisme suivant lequel s'effectue la réaction d'alcoylation des aromatiques par les alcools en présence de BF_3 est loin d'être simple. Il semble qu'il faille admettre l'intervention simultanée du mécanisme à base de carbonium et de celui basé sur la formation d'un état de transition incluant le noyau aromatique. Suivant l'alcool considéré et les conditions opératoires choisies, la participation de ces deux types de mécanisme peut être variable.

Dans le cas des condensations que nous avons réalisées en faisant appel, en plus de BF_3 , à un agent d'activation tel que l'anhydride phosphorique, il est fort probable que le mécanisme de l'alcoylation soit devenu encore plus complexe.

Constitution des produits formés.

Certains auteurs (45) (68) attribuent une structure simple aux produits obtenus dans l'alcoylation des aromatiques par des alcools en présence de BF_3 . D'autres (56) ont cru pouvoir noter l'absence de transposition dans le squelette hydrocarboné des chaînes fixées par cette technique. Or, ce qui a été dit plus haut sur le mécanisme de cette réaction montre clairement qu'il est vain d'espérer obtenir, par cette méthode, des produits de structure parfaitement déterminée. Certes la longueur de la chaîne introduite peut être identique à celle de l'alcool utilisé, mais le point de fixation n'est pas unique et est d'autant plus variable que la chaîne initiale est plus longue. Ainsi l'alcool pentylique normal en alcoylant le benzène en présence de BF_3 conduit aux trois isomères suivants (65) :



Étant donné que le nombre d'isomères croît très rapidement avec la longueur de la chaîne des alcools engagés, il est évident que l'attribution d'une formule développée unique aux alcoylaromatiques à longue chaîne obtenus par cette méthode serait erronée. La chaîne alcoyle pourrait être représentée par la lettre R sans que l'on en précise la structure.

Il est à noter que cette formation d'isomères n'est pas spécifique à cette réaction mais se rencontre également dans d'autres réactions d'alcoylation telle que la condensation des oléfines sur les aromatiques par les catalyseurs acides (69) ou la réaction Friedel-Crafts avec un halogénure d'alcoyle.

1.3. Synthèse des sulfonates par la sulfonation directe à l'oléum.

Nous avons choisi la sulfonation directe en employant l'oléum pour transformer les alcoylcyclohexyltétralines en acides sulfoniques correspondants.

Les raisons suivantes ont motivé ce choix :

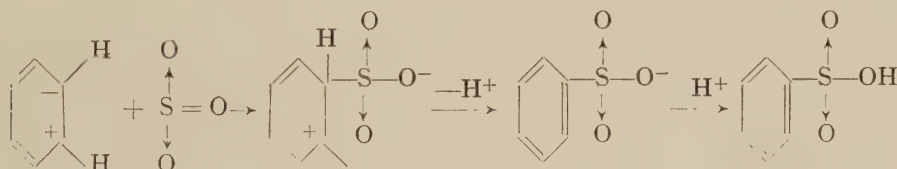
- mise en œuvre facile du réactif ;
- possibilité de faire varier la teneur en anhydride sulfurique libre afin de modifier les conditions expérimentales ;
- les sulfonates industriels sont obtenus en employant ce même réactif.

Nous exposons ci-après quelques considérations sur cette réaction et ses différents aspects.

Aspects généraux et mécanisme.

Du fait que la réaction de sulfonation par l'acide sulfurique et l'oléum se passe en milieu hétérogène, son étude fondamentale est rendue plus difficile et délicate. Les solvants qui dissolvent l'anhydride ou l'acide sulfurique forment avec ces derniers des composés d'addition. Les conclusions tirées d'études effectuées en milieu rendu ainsi homogène ne sont évidemment pas transposables aux sulfonations ordinaires.

Un des mécanismes proposé pour cette réaction est l'attaque d'un noyau polarisé, par un agent électrophile tel que l'anhydride sulfurique ou son atome de soufre relativement positif selon le schéma suivant (cas du benzène) :



Pour l'acide sulfurique, certains auteurs (70) supposent l'intervention d'un ion sulfonique ($^+\text{SO}_3\text{H}$), tandis que d'autres (71) affirment que même en solution sulfurique aqueuse l'anhydride sulfurique constitue l'intermédiaire actif. La réaction avec l'acide sulfurique est réversible et tend vers un équilibre qui dépend de la concentration en eau de l'acide. Inversement, les acides sulfoniques subissent l'hydrolyse à chaud en présence d'eau ou d'acide dilué. La facilité de leur formation va de pair avec celle de l'hydrolyse (72). La réaction avec l'anhydride sulfurique est pratiquement instantanée et s'effectue dans des conditions beaucoup plus douces que celles nécessaires avec d'autres agents de sulfonation.

En ce qui concerne les réactions secondaires, la plus importante est la formation de sulfone : Ar_2SO_2 . Elle est favorisée par un excès d'hydrocarbure, par l'emploi d'agents sulfonants puissants tels que l'anhydride sulfurique, l'oléum et l'acide chlorosulfonique de même que par les températures élevées. La formation d'acides disulfoniques est également à craindre dans les sulfonations par

l'oléum ou l'anhydride sulfurique lorsque l'on essaie d'avoir une monosulfonation complète. Il y a souvent intérêt à se limiter à un taux de sulfonation ne dépassant pas 90-95 % de la théorie. Cependant, les hydrocarbures dont le ou les noyaux aromatiques sont déjà substitués par plusieurs radicaux présentent moins de risque de disulfonation que ceux à plusieurs sommets substituables, tels que les mono et dialcoylnaphtalènes.

Importance des conditions expérimentales.

La réalisation d'une bonne sulfonation conduisant à un acide sulfonique aussi exempt que possible d'impuretés provenant de réactions secondaires, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- le degré de pureté des produits de départ ;
- une température de réaction aussi basse que possible ;
- un appareillage permettant de réaliser un contact intime entre l'agent sulfonant et le produit à sulfoner.

Les solutions à retenir dans chaque cas peuvent être différentes selon la nature de l'hydrocarbure et de l'agent sulfonant.

Pour nos sulfonations nous avons retenu :

- l'emploi d'un solvant léger inerte (heptane) servant de diluant afin de faciliter une bonne agitation du mélange réactionnel ;
- une température assez basse (60° C) compatible avec un temps de réaction raisonnable (1-2 h) ;
- un agent sulfonant de force moyenne tel que l'oléum à 20 % de SO₃ libre.

Neutralisation des acides sulfoniques.

La transformation des acides sulfoniques en sulfonates correspondants semble a priori une opération assez facile à réaliser. Cependant certains facteurs telle que la solubilité dans l'eau de ces acides, doivent être pris en considération. En effet, on sait que les acides sulfoniques sont des acides forts comparables à l'acide sulfurique (73), mais l'augmentation de la longueur de la chaîne alcoyle rattachée au noyau aromatique, abaisse la solubilité de ces acides dans l'eau et les empêche de manifester une forte acidité dans ce milieu. Il est donc essentiel d'utiliser un tiers solvant tel qu'un alcool à bas poids moléculaire, afin de neutraliser correctement les acides sulfoniques à poids moléculaire élevé. D'autre part, il est connu actuellement que les propriétés dispersives des acides sulfoniques et de leurs sulfonates peuvent conduire à des produits dits « basiques » dont la constitution n'est pas encore bien élucidée. Il pourrait s'agir d'une microdispersion de composés basiques (baryte ou oxyde de baryum, chaux, etc.) au sein du sulfonate proprement dit. Pour obtenir des produits neutres définis, il est donc essentiel de ne pas utiliser d'excès de base.

Purification des sulfonates.

Les sulfonates métalliques obtenus par sulfonation à l'oléum peuvent contenir des impuretés de deux origines :

- 1) Lors de la sulfonation, une certaine quantité d'acide sulfurique peut être finement dispersée au sein de la phase organique et y être retenue à cause précisément des propriétés dispersives des acides sulfoniques à longue chaîne. Cet acide sulfurique se transforme en sulfate par neutralisation avec les agents basiques et accompagne les sulfonates.
- 2) Les conditions optimales de sulfonation du point de vue absence de produits de réactions secondaires, exigent que la sulfonation ne soit pas poussée vers sa limite. En d'autres termes une certaine quantité d'hydrocarbure non sulfoné subsiste et accompagne les sulfonates oléosolubles.

En tenant compte de ces deux sources d'impuretés nous avons :

- lavé l'acide sulfonique avant la neutralisation exacte au pH -mètre ;
- éliminé l'hydrocarbure non sulfoné par extraction d'une solution hydroalcoolique du sulfonate brut par un solvant léger (éther de pétrole).

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DES PRODUITS — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières ont été obtenues dans le commerce et utilisées après purification par traitements et redistillation.

Le tableau II indique les caractéristiques des principales matières premières utilisées.

Les catalyseurs employés étaient également des produits purs du commerce. Le complexe moléculaire $BF_3 \cdot PO_4H_3$ a été préparé, juste avant son emploi, par l'addition de BF_3 dans de l'acide orthophosphorique à 100 %.

2. APPAREILLAGE

Un appareil de conception simple a été utilisé avec quelques petites modifications pour toutes nos synthèses aussi bien l'alcoylation que la sulfonation. Il se composait essentiellement d'un ballon à fond rond, en verre Pyrex, de capacité convenable, muni de tubulures à sa partie supérieure permettant l'adaptation :

- d'un système d'agitation central à hélice (ou à turbine pour les sulfonations) ;
- d'un puits thermométrique ;
- d'une ampoule à brome ;
- d'un tube d'amenée de catalyseur gazeux le cas échéant.

3. DESCRIPTION DES MODES OPÉRATOIRES

3.1. Étude de la cyclohexylation de la tétraline.

3.1.1. Mise en œuvre des réactifs et des catalyseurs.

Cas du Cl_3Al .

Les deux tiers de la tétraline sont introduits dans le ballon avec un tiers du catalyseur à employer. En agitant ce mélange, on ajoute progressivement, du cyclohexène et le restant de la tétraline (1/3) préalablement mélangés, à l'aide de l'ampoule à brome ; un second tiers de catalyseur est introduit quand la moitié du cyclohexène est ajoutée. Le restant est mis dans le ballon à la fin de l'addition des réactifs.

TABLEAU II.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SUBSTANCES UTILISÉES

COMPOSÉS	Eb/760° C mm Hg		n_D^{20}	
	Trouv.	Lit.	Trouv.	Lit.
<i>n</i> -butanol-1.....	118	177,7	1,4015	1,39931
<i>n</i> -hexanol-1.....	156-157	157,2	1,4165	1,4179
<i>n</i> -octanol-1.....	194-195	195	1,4284	1,4292
éthyl-2 hexanol-1.....	183-184	183,5	1,4301	1,4300
<i>n</i> -décanol-1.....	231,5	231	1,4370	1,4372
<i>n</i> -dodécanol-1.....	142/13 mm	142/13 mm	$n_D^{25} = 1,4390$	—
<i>n</i> -tétradécanol-1.....	167/15 mm	167/15 mm	$n_D^{50} = 1,4317$	—
<i>n</i> -hexadécanol-1.....	190/15 mm	190/15 mm	$n_D^{70} = 1,4312$	$n_D^{70} = 1,4318$
<i>n</i> -octadécanol-1.....	210-211/15 mm	210,5/15 mm	$n_D^{70} = 1,4336$	$n_D^{70} = 1,4346$
octyl-2 dodécanol-1.....	215-17/15 mm	—	1,4550	—
cyclohexanol.....	161-161,5	161,5	1,468	1,4678
tétraline	207-207,5	207,6	1,5413	1,54135
cyclohexène.....	83	83	1,4461	1,4460

Cas du complexe $\text{BF}_3\text{-PO}_4\text{H}_3$ et du SO_4H_2 concentré.

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le Cl_3Al à la seule différence que tout le catalyseur est engagé dès le départ.

Cas du trifluorure de bore.

La tétraline et le cyclohexène sont mélangés dans le réacteur. Le BF_3 gazeux est admis dans le mélange sous agitation.

Cas du trifluorure de bore avec le cyclohexanol.

La réaction est faite comme dans le cas précédent. Cependant, la quantité de trifluorure de bore absorbée est beaucoup plus grande et la réaction est très exothermique. Après addition de BF_3 , on ajoute de l'anhydride phosphorique qui se dissout dans le mélange sous agitation.

3.1.2. Traitement des produits de réaction.

Les produits de réaction sont repris avec de l'eau après décantation de la phase contenant le catalyseur s'il y a lieu. On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré dans les proportions de 10 % en poids dans le cas de l'opération avec le Cl_3Al . La couche organique est neutralisée à la soude aqueuse diluée, lavée à l'eau puis séchée sur du sulfate de Na. Elle est alors prête à être distillée. Une première distillation permet de séparer la fraction correspondant au produit principal qui présente les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb}_{1 \text{ mm Hg}} = 133\text{-}140^\circ \text{C}; \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5480\text{-}1,5505; \quad d_4^{20} = 0,985\text{-}0,991.$$

Deux redistillations effectuées dans un appareil muni d'une colonne de 50 cm de hauteur remplie d'anneaux de verre permettent d'obtenir une importante fraction passant entre 133 et 135° C/1 mm Hg dans le cas de l'opération avec le chlorure d'Al.

Par la méthode au Cl_3Al , nous avons préparé 5 kg de cyclohexyltétraline de caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb}_{1 \text{ mm Hg}} = 133\text{-}136^\circ \text{C}; \quad \text{Eb}_{760 \text{ (calculé)}} = 323\text{-}327^\circ \text{C}; \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5490; \quad d_4^{20} = 0,990.$$

3.1.3. Analyses.**Analyse élémentaire.**

Les déterminations classiques des teneurs en C et H ont été effectuées sur la fraction principale de chaque préparation. Dans le cas de l'opération avec le Cl_3Al , on trouve :

	calculé	trouvé
% C.	89,72	89,95
% H.	10,28	10,05

Analyse par chromatographie en phase vapeur ⁽¹⁾.

Cette technique, utilisée pour l'évaluation de la pureté et de la composition des produits obtenus, a été appliquée dans les conditions suivantes :

⁽¹⁾ Analyse effectuée par G. PARC, *Institut Français du Pétrole*.

L'appareil utilisé était un appareil commercial (Jobin-Yvon, modèle Bretagne, type I. F. P.) sur lequel une colonne en acier inox a été adaptée (longueur 4 m, diamètre intérieur 4 mm). La phase stationnaire était constituée par un dépôt d'Apiezon L (Shell Saint-Gobain) (20 % en poids) sur brique pilée Silocel C₂₂ (Johns Manville) granulométrie 0,2-0,25 mm. Le gaz vecteur était de l'hélium à un débit horaire de 1,5 l. La température de la colonne était de 260° C.

3.1.4. Tableau récapitulatif.

Le tableau III résume les différentes synthèses de cyclohexyltétraline effectuées avec divers catalyseurs.

Les rendements indiqués sont exprimés en moles de cyclohexyltétraline (fraction distillant à 133-140 /1 mm) par rapport au cyclohexène engagé. La composition indiquée est celle obtenue par comparaison des surfaces de pics fournis par la chromatographie en phase vapeur. Trois constituants principaux sont notés :

- β -cyclohexyltétraline (β -CHT) ;
- α -cyclohexyltétraline (α -CHT) ;
- constituant désigné par X dont la constitution fait l'objet d'une hypothèse formulée plus loin.

3.2. Synthèse d'alcoylcyclohexyltétralines.

3.2.1. Appareillage.

Le même appareil que celui utilisé pour l'étude de la cyclohexylation a été utilisé. Toutefois, l'ampoule à brome a été éliminée parce qu'elle était inutile.

3.2.2. Mode opératoire général.

La cyclohexyltétraline et l'alcool sont introduits dans le ballon et mélangés à froid. Dans le cas des alcools de point de fusion supérieur à la température ambiante, un chauffage progressif du ballon permet d'obtenir un liquide homogène.

Le trifluorure de bore est admis dans le mélange hydrocarbure-alcool où il s'absorbe exothermiquement.

La température du mélange réactionnel peut être réglée par le débit du catalyseur ou par réfrigération externe. La vitesse d'absorption de BF₃, grande au début, se ralentit quand 70 à 80 % de la quantité théorique sont absorbés. La saturation complète est parfois assez longue. L'anhydride phosphorique est ajouté rapidement par la tubulure la plus large du ballon quand l'admission du BF₃ est terminée. Il s'y dissout par l'agitation du mélange. Cette dissolution s'accompagne d'une brusque et forte élévation de température suffisante parfois pour déclencher la réaction de condensation. Ceci se manifeste par l'apparition d'un trouble au sein du mélange réactionnel jusque-là homogène et une augmentation de température. Dans le cas où la dissolution de P₂O₅ ne suffit pas à elle seule à provoquer la condensation, un chauffage progressif du ballon, tout en continuant l'agitation, permet de déclencher la réaction vers 110-130° C dans le cas des alcools normaux.

Pour les condensations avec les alcools ramifiés en β tel que l'alcool éthyl-2 hexylique, la réaction se déclenche avec beaucoup de facilité et peut même prendre une allure explosive si l'on chauffe trop rapidement et sans agitation. Après le déclenchement de la réaction, le mélange est encore agité pendant une heure en maintenant la température à 100° C. Le contenu du ballon est ensuite transvasé dans une ampoule à décantation où il se sépare en deux couches.

TABLEAU III.

CYCLOHEXYLATION DE LA TÉTRALINE.

ESSAIS	RÉACTIFS		CATALYSEUR			CONDITIONS OPÉRATOIRES				PRODUITS OBTENUS							
	Nos	Tétraline (mole)	Cyclo- hexène (moles)	Tétraline cyclohexène	Formule	(mole)	moles de catalyseur moles de cyclohexène	Addition		Agitation		Cyclohexyl- tétraline (moles)	Rendement cyclohexyltétraline molaire	cyclohexène	Composition en % poids		
								Durée (h)	Temp. (°C)	Durée (h)	Temp. (°C)				β-CHT	α-CHT	X
	1	1	1	1	Cl ₃ Al	0,1	0,1	1	10	1	30	0,14	14				
	2	7,5	5	2/3	Cl ₃ Al	0,5	0,1	3 1/2	10-15	1	20	1,90	38	92	8		—
	3	10	5	1/2	Cl ₃ Al	0,5	0,1	3 1/2	10-15	1	20	2,75	55				
	4	4	4	1	BF ₃ PO ₄ H ₃	0,4	0,1	1	70	1	100	2,16	54	46,7	19,1	34,3	
	5	2	1	1/2	BF ₃ PO ₄ H ₃	0,1	0,1	1	60	1	90	0,57	57	77	17,7	5,4	
	6	2	2	1	SO ₄ H ₂	0,66	0,33	1	10	1	10	0,41	21	75,5	24,5	—	
	7	2	1	1/2	SO ₄ H ₂	0,66	0,66	1 1/4	10	1	10	0,50	50				
	8	1	1	1	BF ₃	0,03	0,03	1	50	1	55	0,29	29	86,5	13,5	—	
	9	2	1	1/2	BF ₃	0,045	0,045	1	50	1	55		51				
	10	2	1 Cyclo- hexanol	1/2	BF ₃ 1/2 P ₂ O ₅	1	—	2 1/2	50	1	50	0,59	59	63,5	21	14,5	

La couche inférieure très visqueuse renferme les constituants minéraux du mélange tels que le P_2O_5 , le BF_3 et l'eau de réaction sous forme d'acides phosphofluoroboriques complexes. Elle entraîne une certaine quantité de phase organique légère renfermant les hydrocarbures. Ces derniers peuvent être récupérés après décomposition par l'eau de la couche inférieure. La couche supérieure est constituée par le mélange d'hydrocarbures issus de la réaction. Elle peut contenir une faible quantité de complexe alcool $BF_3 \cdot P_2O_5$.

Elle est neutralisée par une solution aqueuse de soude diluée qui décompose le complexe. Après lavage à l'eau et séchage sur du sulfate de sodium anhydre, la couche organique est soumise à la distillation. La distillation est faite dans un appareil à distiller comportant une colonne Vigreux de 30 cm soudée au corps du ballon et se terminant par un réfrigérant descendant. Elle est commencée sous vide de 1 mm Hg. Pour les alcools à longue chaîne cette pression est encore plus faible et peut être abaissée à 0,2 mm Hg. Durant la distillation on recueille en tête l'excès de cyclohexyltétraline, puis une fraction intermédiaire précédant le produit principal. Ce dernier distille généralement sur quelques degrés d'intervalle, ce qui n'est pas surprenant étant donné qu'il s'agit d'un mélange d'isomères. La distillation conduit à une certaine quantité de produits très lourds, indistillables sous le vide utilisé. Il s'agit probablement de dérivés de polycondensation sur le noyau aromatique. Un traitement avec 3 % de terres décolorantes à 170° C pendant un quart d'heure fournit des produits incolores après redistillation.

3.2.3. Tableau récapitulatif des condensations.

Les monoalcoylcyclohexyltétralines préparées sont indiquées dans le tableau IV avec leurs conditions de préparation. Les rendements sont calculés par rapport à l'alcool engagé.

Les produits obtenus sont tous des huiles visqueuses. Cependant les dérivés préparés à partir de l'alcool C_{16} et C_{18} laissent déposer au repos et à température ambiante des cristaux que nous avons identifiés comme étant de l'éther (paragr. 4. 2. 3).

3.3. Sulfonation des alcoylcyclohexyltétralines. Obtention des sulfonates.

3.3.1. Mode opératoire.

Toutes les alcoylcyclohexyltétralines peuvent être sulfonées suivant des modes opératoires voisins. La préparation de sulfonates métalliques à partir de ces hydrocarbures comporte trois étapes : sulfonation, salification et purification. Nous donnons à titre d'exemple l'obtention des octadécylcyclohexyltétralines sulfonates de Na, Ca et Ba.

Préparation de l'acide octadécylcyclohexyltétraline monosulfonique.

Dans un ballon de 10 l, on introduit 2 kg d'octadécylcyclohexyltétraline ($Eb_{0,9} = 255-261^\circ C$) que l'on dilue dans 3 l d'heptane purifié à l'acide sulfurique concentré. On ajoute 2 kg d'oléum à 20 % sur une période d'une heure et demie tout en agitant vigoureusement le mélange dont la température monte à 60° C. On continue l'agitation pendant une heure supplémentaire en maintenant la température entre 55 et 60° C par un léger chauffage externe. Le mélange est ensuite transvasé dans une ampoule à décanter où il se sépare en deux couches. La couche lourde renfermant l'excès d'acide sulfurique est lavée avec 1 l d'heptane afin de récupérer l'acide sulfonique entraîné, elle est ensuite éliminée. La couche supérieure contient l'acide octadécylcyclohexyltétraline sulfonique en solution dans l'heptane. Une petite quantité d'acide sulfurique est également présente

TABLEAU IV.
CONDENSATIONS ALCOOLS-CYCLOHEXYLTÉTRALINE

ALCOOLS		Catalyseurs		Hydrocarbures (mole)/ alcoyl (mole)	(Cyclohexyltétraline) (mole)	Rendement par rapport à l'alcoyl (mole %)	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION		ANALYSE ÉLÉMENTAIRE		
Noms	mole	BF ₃ (mole)	P ₂ O ₅ (mole)				Mesurée (°C)	Calculée p. 760 mm Hg	C (%)	H (%)	
									Trouv.	Calc.	Trouv.
<i>n</i> -butylique.....	0,75	0,74		2	1,5	29,5	162-166	357-362	88,65	88,89	11,35
<i>n</i> -hexylique.....	0,75	0,63		2	1,5	26,7	160-165	373-382	88,70	88,59	11,25
<i>n</i> -octylique.....	1	1	0,52	2	2	40	168-172	400-407	88,45	88,34	11,6
<i>n</i> -octylique.....	0,5	0,44	0,23	1	0,5	22	169-174	400-407			
éthyl-2 hexylique.....	0,5	0,47	0,25	2	1	44	189-198	400-412	88,55		
éthyl-2 hexylique.....	0,5	0,47		2	1	26	196-205	400-412			
<i>n</i> -décylique.....	1	1	0,52	2	2	38	202-208	418-426	88,4	88,14	11,5
<i>n</i> -dodécylique.....	1	1	0,52	2	2	43	198-203	436-444	87,8	87,96	11,6
<i>n</i> -dodécylique.....	1	0,91	0,47	1	1	25	193-203	430-444			
<i>n</i> -tétradécylique.....	1	1	0,52	2	2	43	229-236	457-466	87,55	87,80	12,2
<i>n</i> -tétradécylique.....	0,5	0,43	0,23	1	0,5	27	231-238	460-470			
<i>n</i> -hexadécylique.....	0,75	0,75	0,39	2	1,5	42,5	244-250	477-485	87,50	87,67	12,4
<i>n</i> -octadécylique.....	0,75	0,75	0,39	2	1,5	44	255-261	492-500	87,55	87,55	12,55
<i>n</i> -octadécylique.....	0,5	0,46	0,24	1	0,5	26	255-261	492-500	87,55	87,45	12,5

dans cette couche à cause de l'action dispersive de l'acide sulfonique. Cette couche est donc lavée à l'eau trois fois successives (200 cm³ à chaque fois) afin d'éliminer l'acidité minérale.

La solution heptanique d'acide sulfonique est alors prête à réagir avec les bases pour donner des sulfonates.

Sulfonate de sodium :

Une partie de la couche heptanique lavée (1/3) est neutralisée après addition de 300 cm³ d'alcool isopropylique, par une solution aqueuse de soude à 20 % jusqu'à $pH = 7$. On élimine alors les solvants par la distillation en ajoutant du benzène en fin d'opération pour éliminer les traces d'eau. L'opération est achevée sous pression réduite afin de ne pas provoquer de surchauffes locales qui pourraient décomposer le sulfonate. On obtient 805 g d'un produit pâteux, très hygroscopique, constitué de sulfonate de sodium et d'hydrocarbure non sulfoné. Ce produit renferme 3,73 % de Na contre 4,05 % (la théorie pour C₃₄H₅₇SO₃Na). Le rendement de la sulfonation peut être calculé en se servant de ce résultat. Il est de 90 %.

Sulfonate de calcium :

L'octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca est obtenue en neutralisant l'acide sulfonique correspondant avec une bouillie hydroalcoolique de carbonate de Ca en léger excès.

L'acide sulfonique, 1,436 moles (1/3 du total) est additionné d'une bouillie de 78 g de CO₃Ca en poudre dans 500 cm³ d'alcool éthylique à 80 %. Le mélange est agité et chauffé à reflux d'heptane-alcool-eau (69° C) pendant une demi-heure. Il y a dégagement de CO₂. Le mélange est alors laissé à refroidir, puis filtré sous pression sur un disque filtrant fin pour retenir l'excès de carbonate de Ca (10 % de la quantité théorique) employé. Le filtrat est ensuite concentré dans un évaporateur sous vide. On ajoute 200 cm³ de benzène, en fin de concentration, pour éliminer les dernières traces d'eau qui peuvent encore exister. On obtient 800 g d'un produit brun clair, légèrement pâteux et très hygroscopique.

Sulfonate de baryum :

Le tiers restant de l'acide octadécylcyclohexyltétraline sulfonique est neutralisé au moyen d'une solution aqueuse saturée de baryte, 300 cm³ d'alcool isopropylique sont préalablement ajoutés à la solution heptanique de l'acide sulfonique. La neutralisation est poursuivie jusqu'à $pH = 7$. Après concentration et élimination complète des solvants on obtient 858 g d'un produit brun clair, pâteux et hygroscopique.

Purification des sulfonates bruts.

Pour obtenir des sulfonates exempts d'hydrocarbures, le mode opératoire suivant basé sur la différence de solubilité des sulfonates et des hydrocarbures dans l'alcool isopropylique aqueux et l'éther de pétrole a été appliqué.

On dilue 20 g de sulfonate brut dans 50 cm³ d'éther de pétrole (Eb₇₆₀ = 40-60° C), on ajoute ensuite 50 cm³ d'alcool isopropylique qui se mélangent à la solution qui reste homogène et claire. En ajoutant progressivement de l'eau distillée à cette solution, elle devient trouble et finit par se séparer en deux couches, l'une légère renfermant la majeure partie des hydrocarbures non sulfonés et l'autre lourde contenant le sulfonate souillé d'hydrocarbure. Deux lavages supplémentaires de cette couche par 25 cm³ d'éther de pétrole chaque fois, conduisent à un produit pratiquement exempt d'hydrocarbure lourd. Le sulfonate pur est obtenu en éliminant les solvants par distillation. Afin d'éliminer les traces d'humidité, on ajoute deux fois 200 cm³ de benzène pur que l'on distille pour entraîner l'eau. Le produit ainsi obtenu est séché sous vide poussé (inférieur à 1 mm Hg) pendant douze heures.

Analyse élémentaire (1).

Le tableau V indique les résultats des déterminations analytiques effectuées sur les échantillons d'octadécylcyclohexyltétralines sulfonates purifiés. On constate que les valeurs expérimentales concordent assez bien avec les valeurs théoriques.

TABLEAU V.
COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES TROIS SULFONATES PURIFIÉS.

SUBSTANCE	C (%)		H (%)		S (%)		MÉTAL (%)		O (%)	
	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv. par diff.
octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Na..... $C_{34}H_{57}SO_3Na$ $PM_{calc.} = 568,86$	71,78	72,10	10,10	10,35	5,636	5,4	4,042	4,10	8,437	8,05
octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca..... $(C_{34}H_{57}SO_3)_2Ca$ $PM_{calc.} = 1131,80$	72,16	72,53	10,15	10,45	5,666	5,45	3,541	3,57	8,482	8,00
octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ba..... $(C_{34}H_{57}SO_3)_2Ba$ $PM_{calc.} = 1229,08$	66,44	66,25	9,34	9,6	5,217	5,1	11,17	11,25	7,81	7,80

4. DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS-REMARQUES

Les résultats expérimentaux obtenus dans la synthèse des produits relatés ci-dessus, permettant de dégager certaines conclusions que nous résumons dans les lignes qui suivent. Des interprétations sont également avancées quant à la formation de certains produits de réactions secondaires accompagnant les corps normalement attendus.

4.1. Cyclohexylation de la tétraline.

La cyclohexylation de la tétraline a été effectuée au moyen de quatre catalyseurs différents (Cl_3Al , SO_4H_2 , BF_3 , $BF_3 \cdot PO_4H_3$) dont seul le premier avait été signalé dans la littérature. Cette étude nous permet de tirer les conclusions suivantes.

4.1.1. Influence de l'excès de tétraline sur le rendement.

Le rendement en cyclohexyltétraline par rapport au cyclohexène (ou le cyclohexanol) engagé

(1) Le C, H et S ont été dosés au laboratoire de microanalyse de l'Institut Français du Pétrole.

croît rapidement avec l'emploi d'un excès de tétraline. L'amélioration du rendement est très nette dans le cas du chlorure d'aluminium tandis que le complexe $\text{BF}_3\text{-PO}_4\text{H}_3$, fournissant un bon rendement même sans excès de tétraline, n'est presque pas influencé par celui-ci. Le rendement est du même ordre pour les catalyseurs étudiés quand la tétraline est utilisée à 100 % d'excès. Il s'élève à 50-57 % (en moles) par rapport au cyclohexène engagé.

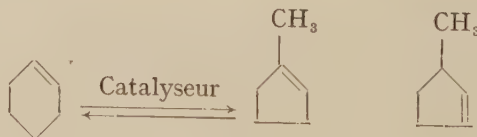
4.1.2. Influence de la nature du catalyseur sur la constitution des produits formés.

La composition de la fraction correspondant à la cyclohexyltétraline n'est pas identique dans tous les cas. L'analyse par chromatographie en phase vapeur a permis de distinguer un nombre minimal de deux constituants dans le produit obtenu avec le Cl_3Al , le SO_4H_2 concentré et le BF_3 .

Dans le cas du complexe $\text{BF}_3\text{-PO}_4\text{H}_3$ ainsi que dans le cas de la condensation effectuée à partir du cyclohexanol, on constate qu'il apparaît un troisième constituant d'un temps de rétention plus court que les deux autres.

Les deux constituants communs à tous les produits de cyclohexylation de la tétraline sont les isomères α - et β -cyclohexyltétraline. Ceci a été confirmé par le spectre infrarouge de ces produits qui présente dans tous les cas un doublet très net à 830 cm^{-1} et 812 cm^{-1} , accompagné d'un second doublet d'intensité plus faible à 775 cm^{-1} et 720 cm^{-1} . Le premier doublet correspond à un noyau aromatique trisubstitué en 1,2,4. Or, la β -cyclohexyltétraline peut précisément être assimilée à une telle structure. Le deuxième doublet correspond à un noyau benzénique trisubstitué en 1,2,3 et correspond donc à l' α -cyclohexyltétraline. Par chromatographie en phase vapeur, ces deux isomères sont bien séparés dans les conditions déjà indiquées. Le temps de rétention sur la phase non polaire (Apiezon L) est plus court pour l'isomère α que pour l'isomère β (238 et 272 mn dans les conditions employées). La mesure de surface de pic correspondant à chaque isomère permet une évaluation du pourcentage relatif de chaque isomère. La structure du troisième constituant, rencontré dans certains cas, n'a pas été établie puisqu'il ne se forme pas dans la méthode finalement retenue. Cependant une hypothèse peut être formulée à son sujet. En effet, nous avons observé que le spectre infrarouge d'une fraction de cyclohexyltétraline riche en ce constituant inconnu (essai 4, tableau III), présentait, en plus des bandes d'absorption caractéristiques des cyclohexyltétralines, une bande bien résolue à 1380 cm^{-1} qui ne se retrouve pas chez les cyclohexyltétralines obtenues par d'autres méthodes. Or, cette absorption correspond précisément à la vibration symétrique des liaisons C—H du groupement méthyle.

En examinant les autres possibilités présentées par la réaction en question nous pensons qu'il n'est pas exclu que ce groupement méthyle soit celui du méthylcyclopentène qui aurait pris naissance par une isomérisation du cyclohexène en présence du catalyseur employé et dans les conditions d'alcoylation. Le cyclohexène se transformerait ainsi en partie en méthylcyclopentènes, selon le schéma suivant :



Toutefois, nous n'avons pas vérifié cette hypothèse, qui pourrait rendre compte de la constatation faite au sujet du spectre.

4.2. Condensations cyclohexyltétraline-alcools en présence de $\text{BF}_3\text{-P}_2\text{O}_5$.

4.2.1. Influence de la structure des alcools.

La réaction avec l'alcool *n*-butylique, l'alcool *n*-hexylique de même qu'avec l'alcool éthyl-2 hexylique s'effectue sans l'aide de l'anhydride phosphorique. Le rendement en monocyclohexyl-tétraline obtenue avec ces alcools reste cependant faible. L'emploi d'anhydride phosphorique permet de l'améliorer de façon très sensible. Le rendement passe ainsi de 26 à 44 % dans le cas de l'alcool éthyl-2 hexylique.

4.2.2. Influence du rapport molaire hydrocarbure/alcool.

L'emploi d'un excès de cyclohexyltétraline se traduit par une nette amélioration du rendement en monocyclohexyltétraline. Cette constatation, normale dans toutes les alcoylations où un excès d'hydrocarbure à alcoyler empêche la formation de produits polyalcoylés au détriment du mono-alcoyle, pourrait paraître assez surprenante dans le cas présent où la cyclohexyltétraline soumise à l'alcoylation ne peut conduire que difficilement à des composés polyalcoylés.

Nous croyons que cette amélioration de rendement pourrait s'expliquer par une diminution de réactions secondaires auxquelles donne naissance la combinaison alcool-trifluorure de bore-anhydride phosphorique dans les conditions d'alcoylation.

4.2.3. Formation d'éther lourd comme produit de réaction secondaire.

Les alcoylcyclohexyltétralines obtenues par condensation des alcools sur la cyclohexyltétraline au moyen de BF_3 et P_2O_5 sont généralement des liquides huileux. Notre attention a été attirée par le fait que dans deux cas, avec l'alcool hexadécylique et l'alcool octadécylique, des cristaux se formaient au sein de l'huile obtenue par distillation. Or, pour que des cristaux aient pu se former, il fallait que le produit en cause présente une structure très symétrique, une longue chaîne aliphatique ou d'autres facteurs favorables à cet effet. L'hypothèse d'un isomère d'alcoylcyclohexyltétraline à chaîne alcoyle normale ou très peu ramifiée qui présenterait un point de fusion élevé paraissait assez faible puisqu'un tel isomère, s'il devait exister, aurait de grandes chances de présenter une forte solubilité dans les autres isomères et ne se serait pas séparé à température ambiante. Nous avons cherché à identifier l'origine de ces cristaux qui dans le cas de l'alcool en C_{18} présentent un point de fusion de 54-55° C après recristallisation dans l'éther de pétrole. Nous avons envisagé qu'il pouvait s'agir d'un éther aliphatique à longue chaîne provenant d'une réaction secondaire se déroulant entre deux molécules d'alcool avec élimination d'une molécule d'eau. Or, bien que la formation, par l'action de BF_3 sur les alcools, de composés dits éthérate de formule générale $\text{R}_2\text{O-BF}_3$ ait été signalée (74) (76) du moins avec les alcools inférieurs, nous n'avons rencontré aucune indication dans la littérature sur la possibilité de formation d'éther au cours d'une alcoylation normale à partir d'alcools en présence d'hydrocarbures aromatiques.

Notre hypothèse s'est trouvée confirmée par le spectre infrarouge des cristaux isolés qui présente une forte absorption à 1115 cm^{-1} , bande qui correspond à un groupement C—O—C aliphatique. De même, l'analyse élémentaire du produit isolé indique la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène dans sa formule. Cependant cette composition élémentaire est quelque peu différente de celle calculée à partir de la formule théorique supposée. Les teneurs en C, H et O du produit cristallisé se situent entre celles de l'hydrocarbure normalement attendu (l'octadécylcyclohexyltétraline) et celles de l'éther envisagé (le dioctadécyléther) (tableau VI).

TABLEAU VI.

SUBSTANCE	FORMULE	POIDS MOLÉCU- LAIRE		COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE (% poids)					
		Théo- rique	Me- suré	C		H		O	
				Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.
dioctadécyléther	$(C_{18}H_{37})O_2$	522,95		82,67		14,26		3,06	
octadécylcyclohexyltétraline	$C_{34}H_{58}$	466,80		87,48		12,52		0	
cristaux isolés dans la condensation alcool en C_{18} et cyclohexyltétra- line PF = 54-55° C			482		84,83		13,22		1,75

Les cristaux obtenus seraient vraisemblablement constitués d'un mélange de ces deux composés d'autant plus que le spectre infrarouge confirme également la présence d'une certaine quantité d'hydrocarbure aromatique.

Le fait que cet éther se trouve dans la fraction principale de la réaction est due à ce que son poids moléculaire est voisin de celui de l'hydrocarbure, ce qui favorise son entraînement par ce dernier. La séparation obtenue par une colonne Vigreux ne permet guère de recueillir individuellement les deux composés dont les températures d'ébullition sont probablement aussi assez voisines, et ceci est encore plus vrai lorsqu'on travaille sous pression réduite.

Pour des alcools à chaîne moins longue (inférieure à C_{14}) l'écart entre les poids moléculaires devient suffisamment grand pour que l'éther formé ne se retrouve pas dans la fraction correspondant à l'hydrocarbure recherché.

DEUXIÈME PARTIE

RELATIONS PROPRIÉTÉS - STRUCTURE

CHAPITRE I

RECHERCHE DES RELATIONS PROPRIÉTÉS-STRUCTURE DES SULFONATES D'ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES

L'obtention de sulfonates purs à structure définie (dérivés d'alcoylcyclohexyltétralines) nous a permis d'étudier leurs propriétés pour tenter d'établir certaines relations entre celles-ci et la structure chimique des produits.

Parmi les propriétés des sulfonates, deux d'entre elles présentent une importance primordiale du point de vue utilisation de ces produits comme additifs dans les lubrifiants pour moteurs. Ces propriétés que nous avons plus particulièrement étudiées sont :

- la solubilité en milieu hydrocarbure (huile) ;
- l'activité dispersive dans ce même milieu.

1. SOLUBILITÉ DES SULFONATES D'ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES

La solubilité des différents sulfonates d'alcoylcyclohexyltétralines que nous avons préparés a été mesurée dans plusieurs solvants de structure chimique différente.

Les mesures ont été faites à 20° C. Le tableau VII consigne les résultats obtenus.

TABLEAU VII.

SOLUBILITÉ DES ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES SULFONATES DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS
(en g/100 g de solvant, à 20° C).

LONGUEUR DE LA CHAÎNE ALCOYLE	EAU		ALCOOL ISOPROPYLIQUE		HEPTANE		/ HUILE DE VASELINE	
	Cation							
	Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca
C ₈	0,5	<0,1	∞	∞	5	7	3	4
C ₁₂	0,2	<0,1	∞	∞	17	24	10	18
C ₁₈	<0,1	<0,01	∞	∞	∞	∞	∞	∞

1.1. Discussion des résultats. Conclusions.

En examinant les résultats expérimentaux, on constate que les remarques suivantes peuvent être faites sur la relation entre la solubilité et la structure des sulfonates.

1.1.1. Influence de la nature du solvant.

Comme l'on pouvait s'y attendre les sulfonates de la série des alcoylcyclohexyltétralines ne sont que très peu solubles en milieu aqueux, quel que soit le cation considéré (Na ou Ca). En fait le poids moléculaire est déjà trop élevé pour que ces substances se dissolvent en quantité notable dans l'eau. Par contre, l'alcool isopropylique qui est un solvant polaire constitue un bon solvant pour tous les sulfonates étudiés. Quant aux solvants non polaires tels que l'heptane et l'huile de vaseline (hydrocarbures saturés lourds), la solubilité de chaque sulfonate y est différente et il semble qu'il existe une relation assez nette entre la solubilité et la longueur de la chaîne.

1.1.2. Influence de la longueur de la chaîne alcoyle.

Les résultats obtenus avec trois sulfonates de longueurs de chaîne différentes montrent que :
— la solubilité dans les solvants non polaires s'accroît très rapidement quand la longueur de la chaîne alcoyle augmente ;

— la solubilité dans l'eau, toujours faible, diminue encore quand la chaîne alcoyle devient plus longue.

Ce résultat est en accord avec une constatation analogue faite dans la série des alcoylbenzène-sulfonates de Na (76).

1.1.3. Influence de la nature du cation.

L'influence de la nature du cation n'est pas aussi grande que celle de la chaîne alcoyle. Cependant, elle se manifeste de façon systématique. Il semble bien que le fait de passer d'un métal monovalent (sodium) à un métal divalent (calcium) favorise le caractère oléosoluble du sulfonate considéré. L'effet hydrophile de la partie polaire de la molécule se trouve davantage masqué par la présence de deux radicaux hydrocarbonés comportant des longues chaînes aliphatiques.

2. ACTIVITÉ DISPERSIVE DES SULFONATES D'ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES. COMPARAISON PAR DES ESSAIS SUR MOTEUR

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce travail, le pouvoir dispersif d'un additif dispersant ne peut être évalué valablement qu'au moyen d'essais en service réel où à défaut par des essais sur moteur au banc. C'est la raison pour laquelle les gros consommateurs de lubrifiants, tels que l'armée, les administrations, les transports publics, imposent à leurs fournisseurs d'huiles un certain nombre d'essais de qualification avant d'homologuer une qualité donnée de lubrifiant.

2.1. Moteur d'essai.

Les essais officiels institués tout d'abord par l'armée américaine et certains constructeurs de moteurs s'effectuent sur des gros moteurs et pendant une durée relativement longue (essai Caterpillar : durée 480 heures). Ces essais, bien que fort utiles, ont un inconvénient certain qui consiste dans leur coût trop élevé. D'autre part, la mise au point d'une formule définitive d'huile ou celle d'un additif dispersant peut nécessiter d'assez nombreux essais dont l'exécution deviendrait vite prohibitive. Aussi, des chercheurs tels que TOWLE (77) et d'autres se sont préoccupés dès 1946 de mettre au point un moteur d'essai plus petit et plus économique. C'est ainsi que depuis 1951 un petit moteur monocylindre quatre temps fabriqué en deux versions Diesel et à essence par un constructeur anglais, sert à effectuer des essais de sélection de formules d'huile et d'additifs. Les formules ayant été retenues à la suite d'essais sur ce moteur, sont ensuite soumises à l'homologation officielle qui s'effectue toujours sur les moteurs de grosse cylindrée (19).

Nous avons effectué nos essais sur la version Diesel de ce moteur dénommé Petter AV 1, type lab.

2.2. Méthode d'essai et signification des résultats.

La méthode d'essai que nous avons choisie est la méthode C. E. C./AT 4/S-04 pour l'essai des huiles avec additifs (19). Elle consiste à faire fonctionner le moteur avec un refroidissement inversé

au pétrole pendant une durée de cent vingt heures à régime et apports calorifiques constants, le gasoil utilisé ayant une teneur de 0,4 % de soufre.

Pour chaque essai, le moteur est équipé avec un piston et des segments neufs et subit un rodage normal puis, l'essai est effectué dans les conditions suivantes :

Durée (h) (en continu)	120
Régime (tr/mn).....	1 500 $\pm$ 10
Consommation de gasoil (kg/h).....	1,088 $\pm$ 0,023
Température de sortie du pétrole de refroidissement ($^{\circ}$ C).....	85 $\pm$ 2
Température d'entrée du pétrole de refroidissement ($^{\circ}$ C).	78 $\pm$ 2
Débit approximatif du pétrole de refroidissement (l/h).	1 090
Température d'huile dans le carter ($^{\circ}$ C).....	55 $\pm$ 2
Pression d'huile (kg/cm ²).....	2,5 $\pm$ 0,4
Puissance (ch) environ.....	5

Le moteur démonté, en fin d'essai, fait l'objet d'un examen détaillé suivant une méthode de cotation par mérite qui porte sur :

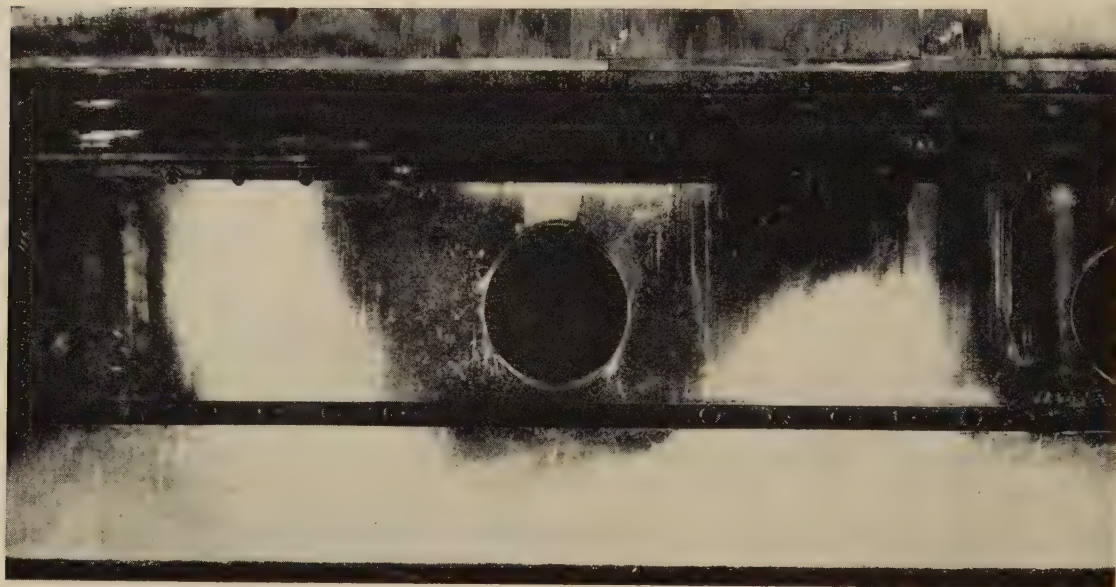
- le degré de liberté des segments ;
- l'encrassement des fentes du segment racleur ;
- la formation de dépôt sur la jupe du piston, avant et après l'application d'une certaine méthode de lavage ;
- la formation de dépôts sur les cordons du piston ;
- la formation de dépôts dans les gorges du piston ;
- l'importance du rayage de la couronne du piston ;
- la formation de dépôt à l'intérieur du piston, sur les couvercles de culbuteurs et de poussoirs et sur la crépine de la pompe à huile.

Cette cotation conduit pour l'ensemble du moteur à une note sur 100 qui se décompose ainsi :

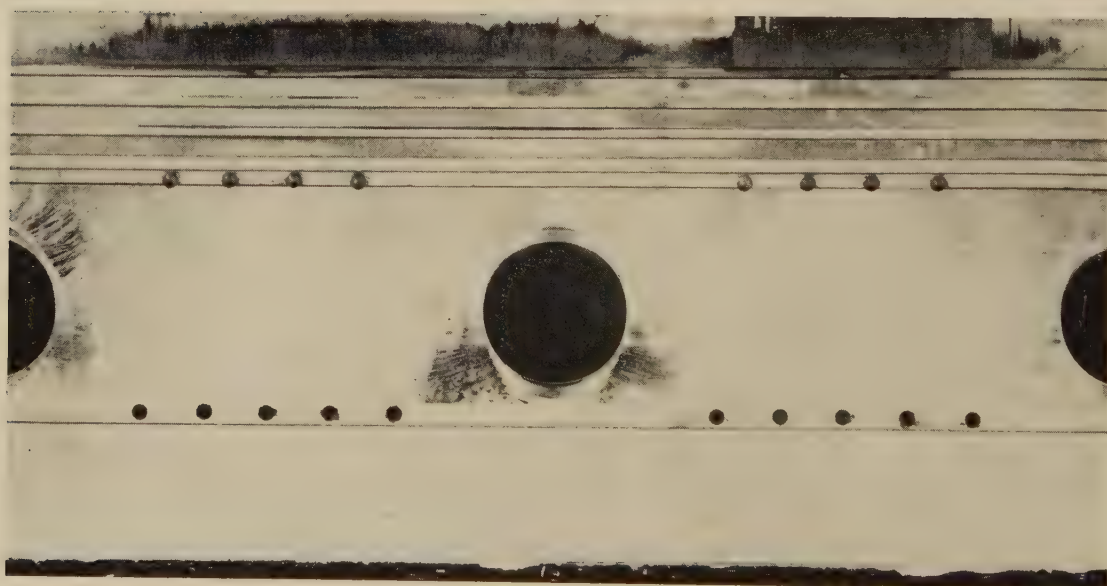
Liberté des segments, sur.....	35
Dépôt sur segments racleurs, sur.....	10
Dépôt sur jupe de piston, sur.....	30
Dépôt sur cordons de piston, sur.....	10
Dépôt sur pièces générales, sur.....	10
Rayage couronne, sur.....	5
Note globale, sur.....	100

Étant donné que nous avions pour objectif la comparaison des propriétés dispersantes de sulfonates fabriqués, nous avons considéré essentiellement les dépôts formés sur jupe de piston, évalués avant le lavage. La jupe de piston est cotée 30/30 quand elle est complètement exempte de dépôts, de vernis et de laques. Par contre, une jupe recouverte complètement de dépôts noirs serait cotée 0/30. En fait, l'essai ne peut pas être poursuivi au-delà d'un certain état d'encrassement des différentes pièces (dont la jupe de piston) puisqu'il y aurait gommage rapide des segments et fonctionnement défectueux du moteur qui perdrait de sa puissance et fumerait abondamment.

Les photographies de la figure 1 représentent deux pistons après essai dont les jupes sont cotées 29,5/30 et 17,9/30.



Cotation « jupe de piston » 17,9/30



Cotation « jupe de piston » 29,5/30

FIG. 1. — Photographies développées de pistons Petter AV1 après essai.

3. PRÉPARATION DES MÉLANGES LUBRIFIANTS POUR ESSAI

Huile de base.

Il est admis que la nature de l'huile de graissage exerce une certaine influence sur l'état de propreté des moteurs qu'elle a pour rôle de lubrifier.

Le comportement d'une huile, à caractère paraffinique, peut se révéler complètement différent de celui d'une huile naphénique, toutes les deux sans, ou bien renfermant les mêmes additifs. Afin d'éliminer l'influence de ce paramètre, nous avons opéré toujours avec la même huile de base que nous avons additionnée de différents additifs. L'huile choisie, représentative du marché français, à caractère paraffinique, présentait les caractéristiques suivantes :

Viscosité absolue cinématique (cSt)	{ à 37,8° C. ...	117
	{ à 50 ° C. ...	63,8
	{ à 98,9° C. ...	12,1
Grade S. A. E.		30
Point de congélation (° C).....		— 17
Densité (d_{4}^{20}).....		0,887

Additif associé (antioxydant).

Les additifs pour les huiles moteurs sont rarement d'un seul type. Ceci est dû au fait qu'au sein du moteur l'huile est soumise à plusieurs actions dont le résultat global se traduit par l'encrassement de l'huile et le dépôt de produits insolubles sur diverses parties du moteur quand l'huile ne jouit pas de propriétés dispersives suffisantes. Dans la pratique, les dispersants sont toujours associés à des additifs dits antioxydants dont le rôle consiste à augmenter la stabilité thermique de l'huile et à empêcher la formation de produits résineux qui peuvent prendre naissance par oxydation. Différents produits sont utilisés pour obtenir cet effet. Nous avons choisi un additif antioxydant du commerce à base de dialcoyldithiophosphate de Zn couramment utilisé.

Le produit commercial se trouve dilué dans de l'huile et présente les caractéristiques suivantes :

Densité à 20° C.	0,945
Viscosité à 98,9° C (cSt).....	9
Phosphore (% en poids).....	2,3
Zinc (% en poids).....	2,45
Soufre (% en poids).....	8,0

Il a été employé tel quel, dans tous nos essais moteurs, à la dose de 1,5 % en poids.

Réalisation des mélanges (huile-additifs).

Bien que les sulfonates que nous avons utilisés dans les essais étaient des produits solubles dans l'huile, il était important de s'assurer que les quantités introduites dans l'huile de base y sont effectivement dissoutes de façon homogène. Ceci est beaucoup plus facilement réalisé en chauffant modérément l'huile (à 60° C) et en agitant efficacement le mélange en préparation. Les quantités nécessaires de sulfonate et d'antioxydant sont préalablement diluées dans trois à cinq fois leur volume d'huile et ensuite ajoutées à la masse d'huile nécessaire pour effectuer le mélange. L'agitation du récipient est maintenue pendant une heure à 60° C. Pour chaque essai, il est nécessaire

de préparer 17 kg d'huile (19 l). La proportion d'additifs antioxydants a été maintenue constante à 1,5 % du poids de mélange final et on a fait varier la quantité de sulfonate.

3.1. Concentrations étudiées.

Dans la pratique les additifs dispersants sont utilisés à des teneurs fort différentes dans les lubrifiants selon le type de service qui leur est demandé. Nous avons choisi quatre concentrations différentes qui couvrent assez bien la gamme d'utilisation des sulfonates.

Nous avons pris des concentrations molaires identiques en additifs indépendamment du cation et de l'anion. Nous pensons qu'il est plus rationnel de comparer des résultats obtenus de cette façon, plutôt qu'avec les mêmes concentrations pondérales qui risqueraient de ne pas être comparables. La variation de la nature du cation pour la même structure d'anion peut entraîner une différence de concentration molaire de 10 %.

Les concentrations d'essai étaient de 2, 10, 20 et 50 millimoles de sulfonate par kilogramme d'huile finie. Le tableau VIII donne la correspondance entre ces valeurs et les concentrations pondérales.

TABLEAU VIII.
CORRESPONDANCE ENTRE CONCENTRATION MOLAIRES ET CONCENTRATION PONDÉRALE
DE DIFFÉRENTS SULFONATES.

CONCENTRATION MOLAIRE EN SULFONATE (millimoles/kg d'huile)	CONCENTRATION PONDÉRALE ÉQUIVALENTE, EN % POIDS DANS L'HUILE		
	octadécylcyclohexyl- tétraline sulfonate de Ca P. M. = 1 130	octadécylcyclohexyl- tétraline de sulfonate Ba P. M. = 1 229	octylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca P. M. = 991
2	0,226	0,246	0,198
10	1,13	1,23	0,99
20	2,26	2,46	2,98
50	5,65	6,15	(¹)

(¹) La solubilité de l'octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca n'étant pas suffisante dans l'huile paraffinique, cette concentration n'a pas été étudiée.

3.2. Tableau récapitulatif des résultats d'essais sur moteur.

Le tableau IX consigne les résultats fournis par la cotation de jupes de piston lors de différents essais effectués à différentes concentrations de sulfonates. Les valeurs obtenues permettent de tracer les courbes de la figure 2.

3.3. Conclusions.

Les différents essais que nous avons effectués montrent que les hydrocarbures à haut poids moléculaire de la série des alcoylcyclohexyltétralines conduisent à des sulfonates alcalins et alcalino-

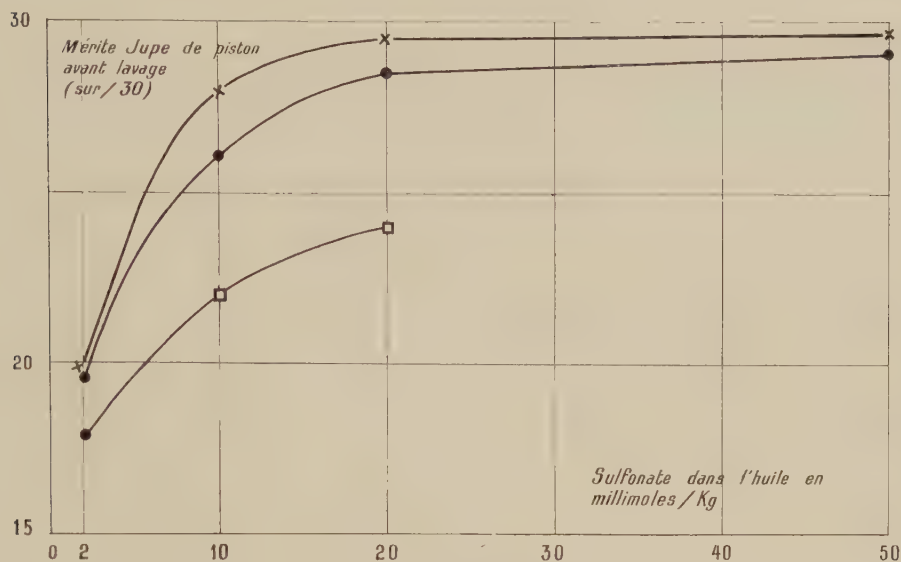


FIG. 2. — Résultats d'essais sur moteur (cotations « jupe de piston » en fonction de la concentration en sulfonate).

- × octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca
- octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ba
- octylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca

TABLEAU IX.

RÉSULTATS D'ESSAIS SUR MOTEUR PETTER AV I.

Cotation de jupes de piston (sur 30).

TENEUR EN SULFONATE (millimoles/kg d'huile)	COTATION JUPE DE PISTON AVANT LAVAGE (sur 30)		
	octadécylcyclohexyl- tétraline sulfonate de Ca	octadécylcyclohexyl- tétraline sulfonate de Ba	octylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca
2	20	19,5	17,9
10	28	26	22
20	29,5	28,5	24
50	29,7	29,2	

terreux doués de propriétés dispersives intéressantes en milieu huile. Ils peuvent donc être utilisés en tant qu'additifs dispersants.

Sur la base des résultats obtenus, les relations suivantes entre la structure chimique et les propriétés dispersives peuvent être retenues.

3.3.1. Influence de la longueur de la chaîne alcoyle.

La comparaison des essais effectués à différentes concentrations d'octylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca avec ceux portant sur l'octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca aux mêmes concentrations moléculaires, fait ressortir un écart systématique entre les résultats. Il semblerait que la longueur de la chaîne ou le poids moléculaire des sulfonates joue un rôle non négligeable dans leur activité, tout au moins dans le domaine des poids moléculaires considérés. Cette constatation peut être rapprochée d'une règle expérimentalement établie suivant laquelle un bon sulfonate de pétrole ne peut généralement être obtenu qu'avec une huile de poids moléculaire moyen de 350 ou plus. Or, l'octylcyclohexyltétraline n'a qu'un poids moléculaire de 326, tandis que l'octadécylcyclohexyltétraline a un poids moléculaire très élevé (466). D'autre part, la différence de solubilité dans l'huile paraffinique des deux sulfonates de Ca étudiés, qui est en fait normal puisque les longueurs de chaînes alcoyles sont aussi différentes, pourrait ne pas être étrangère à la différence d'activité dispersive constatée. Au sujet de l'influence de la longueur de la chaîne sur l'activité dispersante, on peut noter une étude récemment publiée portant sur quelques dialcoylbenzènes sulfonates de Ca et Ba (78). Les auteurs y affirment que pour des chaînes renfermant respectivement 16 et 26 atomes de C, ils n'ont constaté aucune différence d'activité significative. Cependant, si l'on examine bien les chiffres fournis par les auteurs concernant la teneur en métal des différents additifs étudiés on constate que les sulfonates utilisés ne sont pas des dérivés neutres mais plutôt « basiques » puisqu'ils renferment de 12 à 70 % de métal en excès par rapport à la théorie.

De plus cet excès de métal n'est pas constant pour les sulfonates comparés entre eux. Nous pensons que les conclusions tirées à partir de tels produits doivent être considérées avec réserves.

3.3.2. Influence de la nature du cation.

Les deux séries d'essais portant sur le sulfonate de calcium et le sulfonate de baryum neutre de l'octadécylcyclohexyltétraline font ressortir un faible écart entre les résultats obtenus à la même concentration molaire des sulfonates de ces deux métaux. Le sulfonate de baryum serait donc, dans l'ensemble, un peu moins actif que le sulfonate de calcium à la même concentration molaire. Cependant, il faut tenir compte que dans les essais effectués, ce sulfonate a été associé à un dithiophosphate de Zn (antioxydant) et utilisé dans une huile de base paraffinique. Il n'est pas exclu que la présence d'autres additifs dispersants tels que les alcoylphénates puisse donner l'avantage, par un effet de synergie, au sulfonate de baryum. En fait, il semble que les deux cations étudiés présentent des propriétés peu différentes du point de vue dispersivité. Cette constatation peut être étayée par le fait que les sulfonates de Ca et de Ba sont tous les deux proposés dans le commerce comme additifs dispersants de niveau équivalent. La préférence parfois accordée à l'un ou l'autre de ces deux composés tient souvent à d'autres propriétés plutôt qu'au pouvoir dispersif proprement dit.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES RELATIONS PROPRIÉTÉS-STRUCTURE DES ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES

1. OBJECTIF

Contrairement à ce qu'on constate dans le cas des sulfonates, les relations existant entre les propriétés physiques et la structure chimique des hydrocarbures ont fait l'objet de très nombreuses

recherches dont certaines remontent à 1897 (79). Devant la complexité des fractions pétrolières sur lesquelles les premières études étaient basées — (80) à (83) — il a été nécessaire de recourir à la synthèse chimique pour obtenir les différentes familles d'hydrocarbures, dont l'étude de relations propriétés-structure pouvait paraître intéressante — (84) à (90). L'intérêt de telles études réside principalement dans la détermination de l'influence des variations de structure sur les propriétés physiques des hydrocarbures. Elles permettent également de :

- prévoir les propriétés physiques des hydrocarbures inconnus ;
- contribuer à la connaissance de l'état liquide ;
- enrichir nos connaissances sur les fractions pétrolières à haut point d'ébullition ;
- et enfin, de développer et d'améliorer les techniques analytiques avancées, mises en œuvre dans l'analyse des fractions (90).

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant d'étudier la variation des propriétés physiques dans la série homologue d'alcoylcyclohexyltétralines que nous avons synthétisée et d'essayer de la relier à la structure. Certaines des propriétés que nous avons déterminées, tels que l'indice de viscosité et le point d'aniline sont d'un intérêt direct pour les huiles lubrifiantes.

2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES ET LEUR VARIATION EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE ALCOYLE

Le tableau XI indique la densité, l'indice de réfraction, l'indice de viscosité et le point d'aniline des alcoylcyclohexyltétralines en fonction de la longueur de la chaîne alcoyle.

TABLEAU XI.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALCOYLCYCLOHEXYLTÉTRALINES.

HYDROCARBURES	NOMBRE D'ATOMES DE C DANS LA CHAÎNE ALCOYLE	INDICE DE RÉFRACTION (n_D^{20})	DENSITÉ (d_4^{20})	INDICE DE VISCOSITÉ (V. I.)	POINT D'ANILINE P. A. (° C)
cyclohexyltétraline.....	0	1,5486	0,989	+ 21	0
butylcyclohexyltétraline.....	4	1,5398	0,969	<— 100	14
hexylcyclohexyltétraline.....	6	1,5356	0,961	<— 100	24
octylcyclohexyltétraline.....	8	1,5283	0,945	<— 100	34,6
(éthylhexyl) cyclohexyltétraline. .	8	1,5356	0,962	<— 100	32
décylcyclohexyltétraline.....	10	1,5352	0,937	— 50	44,3
dodécylcyclohexyltétraline.....	12	1,5178	0,930	+ 1	53,5
tétradécylcyclohexyltétraline	14	1,5126	0,923	29	61
hexadécylcyclohexyltétraline.....	16	1,5112	0,917	49	69
octadécylcyclohexyltétraline.....	18	1,5091	0,913	59	74,5
(octyldodécyl) cyclohexyltétraline .	20	1,5132	0,922	40	77

Les graphiques (fig. 3, 4, 5 et 6) représentent respectivement la variation de ces mêmes propriétés en fonction de la longueur de la chaîne alcoyle. L'examen de ces résultats permet de faire les constatations suivantes.

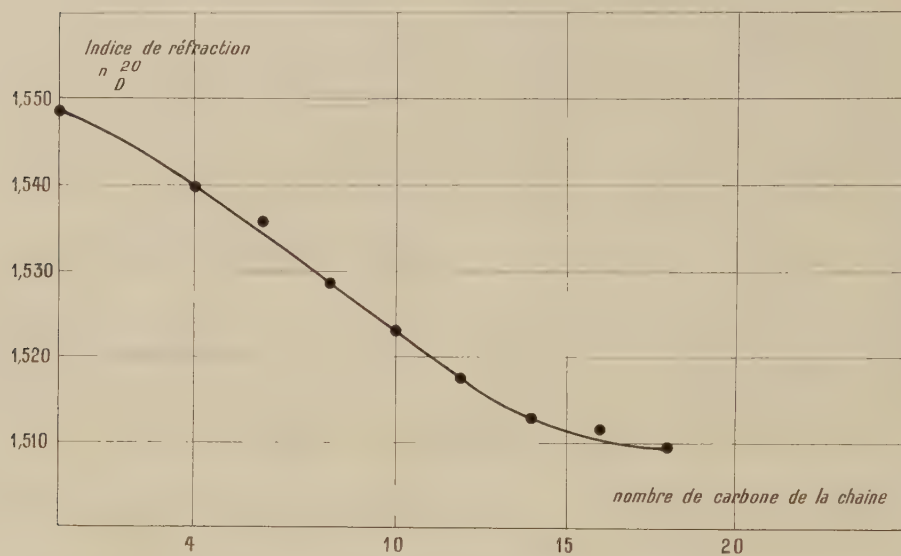


FIG. 3. — Variation de l'indice de réfraction en fonction de la chaîne alcoyle (cas des alcoylcyclohexyltétralines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux

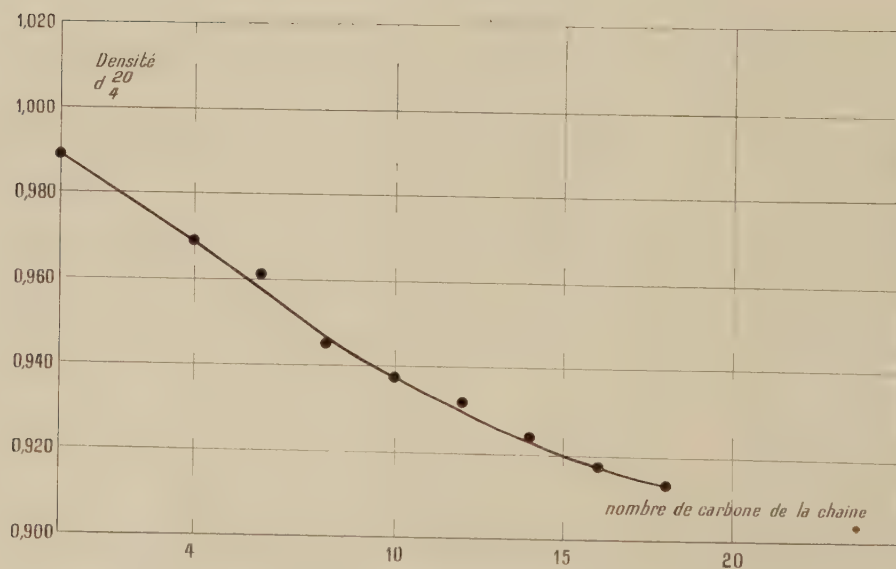


FIG. 4. — Variation de la densité en fonction de la chaîne alcoyle (Cas des alcoylcyclohexyltétralines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux

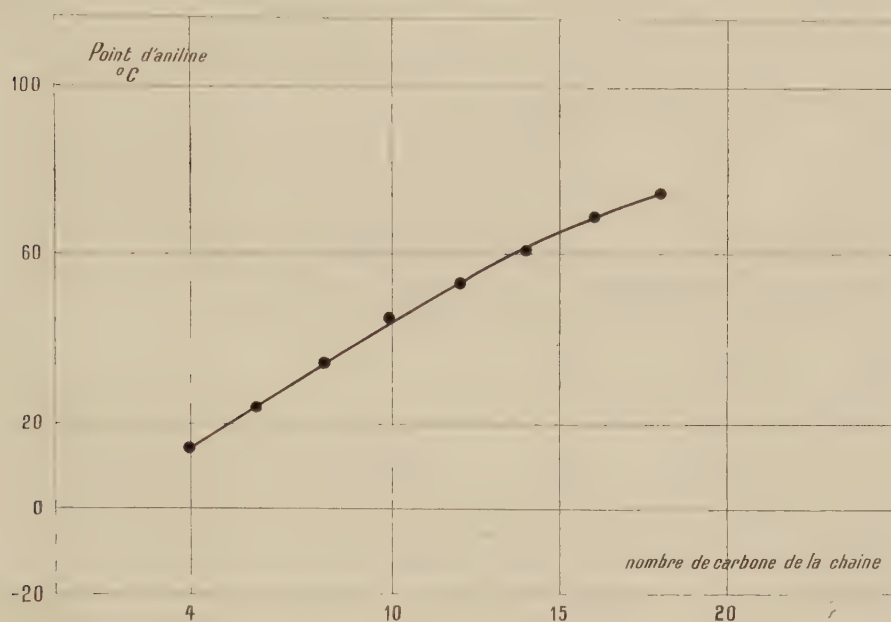


FIG. 5. — Variation du point d'aniline en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alcoyle (cas des alcoylcyclohexyltétralines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux

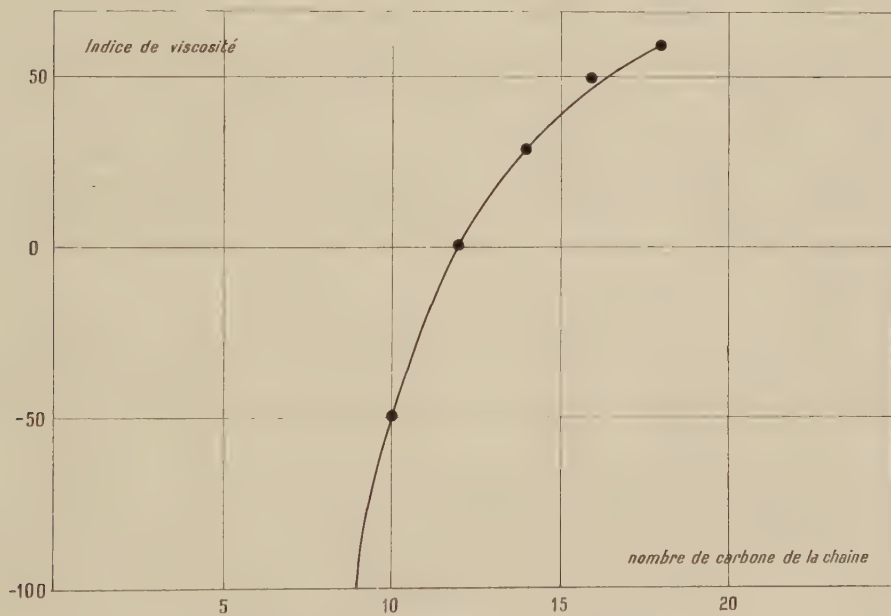


FIG. 6. — Variation de l'indice de viscosité en fonction de la chaîne alcoyle (cas des alcoylcyclohexyltétralines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux

2.1. Indice de réfraction.

2.1.1. Influence de la longueur de la chaîne.

L'indice de réfraction diminue progressivement au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alcoyle augmente (fig. 3). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour d'autres séries homologues d'hydrocarbures tels que les monoalcoylbenzènes (88) et les monoalcoylnaphtalènes (91) où l'indice de réfraction subit également une diminution parallèle à l'augmentation du paraffinisme de la molécule. Le caractère paraffinique introduit dans la molécule par la chaîne alcoyle prend progressivement le pas sur le caractère aromatique et naphtéinique de l'hydrocarbure de départ (cyclohexyl-tétraline).

2.1.2. Influence de la structure de la chaîne.

Les deux hydrocarbures de la série des alcoylcyclohexyltétralines, préparés à partir d'alcools à chaîne ramifiée, présentent un indice de réfraction sensiblement plus élevé que ceux de même nombre d'atomes de carbone, mais préparés à partir d'alcools normaux. Cet écart pourrait être expliqué en admettant la formation de chaînes alcoyles tertiaires dans le cas des premiers, tandis que les chaînes formées par les alcools normaux seraient des chaînes secondaires. Cette hypothèse nous paraît vraisemblable puisque dans le cas des alcools ramifiés (éthyl-2 hexylique ou octyl-2 dodécylique) l'ion carbonium formé tend vers sa forme la plus stabilisée qui est la structure tertiaire.

2.2. Densité.

2.2.1. Influence de la longueur de la chaîne.

La densité varie dans le même sens que l'indice de réfraction dans la série des alcoylcyclohexyl-tétralines. Elle diminue avec la longueur de la chaîne alcoyle (fig. 4).

Si l'on trace le graphique donnant la variation de la densité en fonction du pourcentage de carbone paraffinique, on obtient une droite (fig. 7) dont l'extrapolation pour 100 % de C paraffinique ($PM = \infty$) fournit la valeur de $d_4^{20} = 0,85$ qui constitue également la limite supérieure pour les *n*-alcane selon SMITTENBERG (92).

2.2.2. Influence de la structure de la chaîne.

Comme pour l'indice de réfraction, on note également une plus forte densité pour les isomères obtenus à partir d'alcools ramifiés (en C_8 et C_{20}). Ceci serait dû à la prépondérance des chaînes tertiaires auxquelles ces alcools peuvent donner naissance.

2.3. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la densité.

En traçant le graphique donnant l'indice de réfraction en fonction de la densité, on constate que les divers points sont presque tous alignés (fig. 8) et se situent sur une droite dont la pente calculée graphiquement est de 0,525. L'équation de cette droite peut s'écrire :

$$y = 0,525 x + a$$

La valeur de *a* peut être déterminée en portant dans cette équation les valeurs trouvées expérimentalement pour la série d'hydrocarbures considérée.

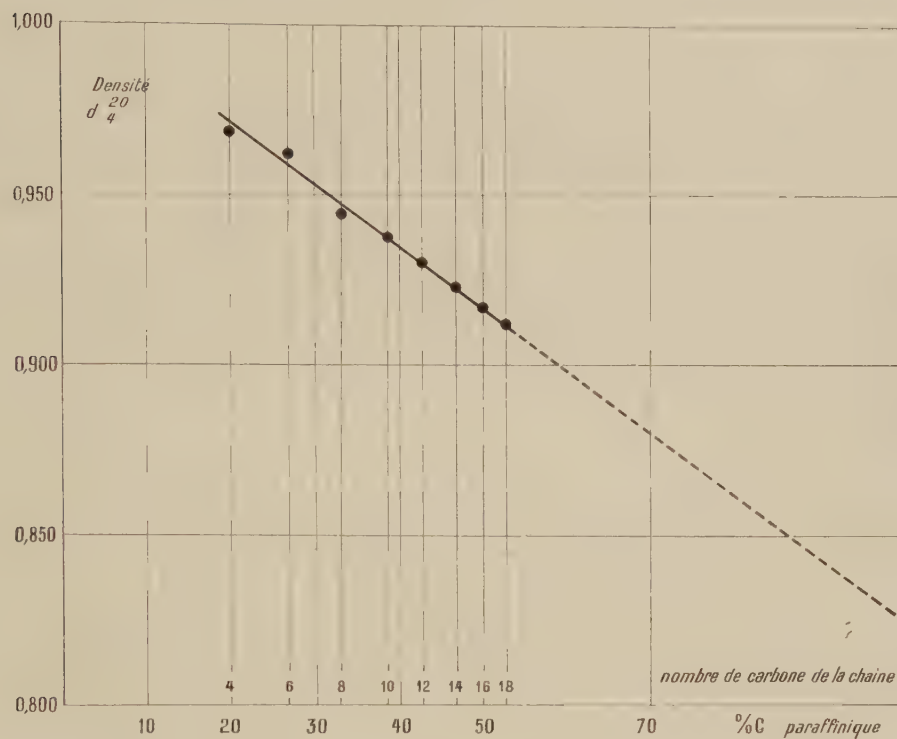


FIG. 7. — Variation de la densité en fonction du % C paraffinique dans la molécule (cas des alcoylcyclohexyltétrialines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux

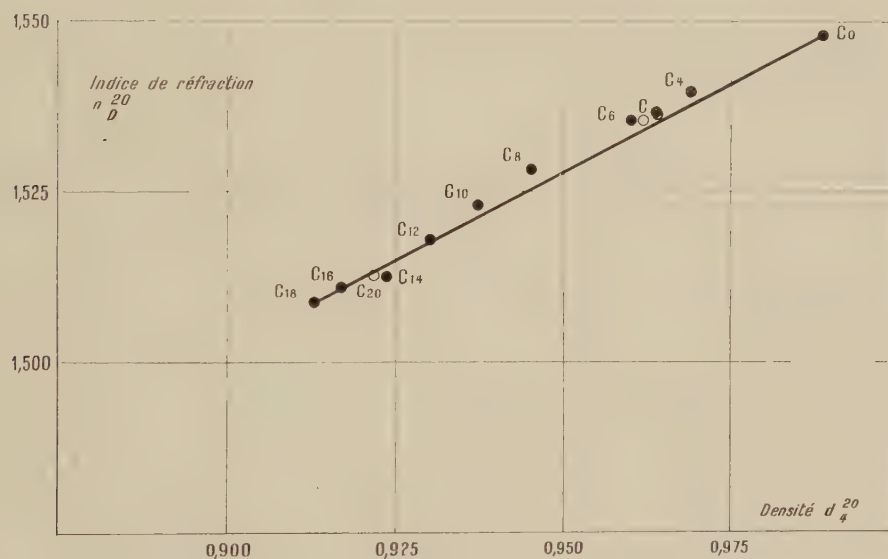


FIG. 8. — Relation entre l'indice de réfraction et la densité (à 20°C) (cas des alcoylcyclohexyltétrialines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux
○ Chaînes d'alcools primaires ramifiés

On obtient ainsi :

$$a = 1,0302 \pm 0,0020$$

Cette équation peut être comparée à celle proposée par KURTZ et WARD (93) pour représenter la variation de l'indice de réfraction en fonction de la densité, à la fois pour un groupe d'isomères et pour des séries homologues d'hydrocarbures :

$$n = 0,5 d + b \quad b = \text{constante}$$

On remarque que la pente en est légèrement différente de celle que nous avons expérimentalement trouvée. Cependant, VAN NES et VAN WESTEN (94) ont montré que les droites représentatives de différentes familles n'étaient pas parallèles mais se coupaient plutôt en un même point, ce qui signifie que leur pente est différente dans chaque cas.

2.4. Point d'aniline.

La notion du « point d'aniline » a été introduite par CHAVANNE et SIMON (95) pour l'analyse des essences de pétrole. Par définition, le point d'aniline est la température minimale à laquelle un mélange à volumes égaux d'un hydrocarbure liquide et de l'aniline est encore homogène. Cette caractéristique est couramment déterminée sur les produits pétroliers et renseigne sur la composition des mélanges d'hydrocarbures.

La figure 5 montre la variation du point d'aniline en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alcoyle dans la série des alcoylcyclohexyltétralines. On constate que le point d'aniline est d'autant plus élevé que la chaîne alcoyle paraffinique renferme un plus grand nombre d'atomes de carbone. Le caractère paraffinique l'emporte sur le caractère cyclique des hydrocarbures à chaînes alcoyles longues. La variation du point d'aniline, en fonction du pourcentage de carbone paraffinique, peut être approximativement représentée, toujours dans la série des alcoylcyclohexyltétralines, par une droite (fig. 9).

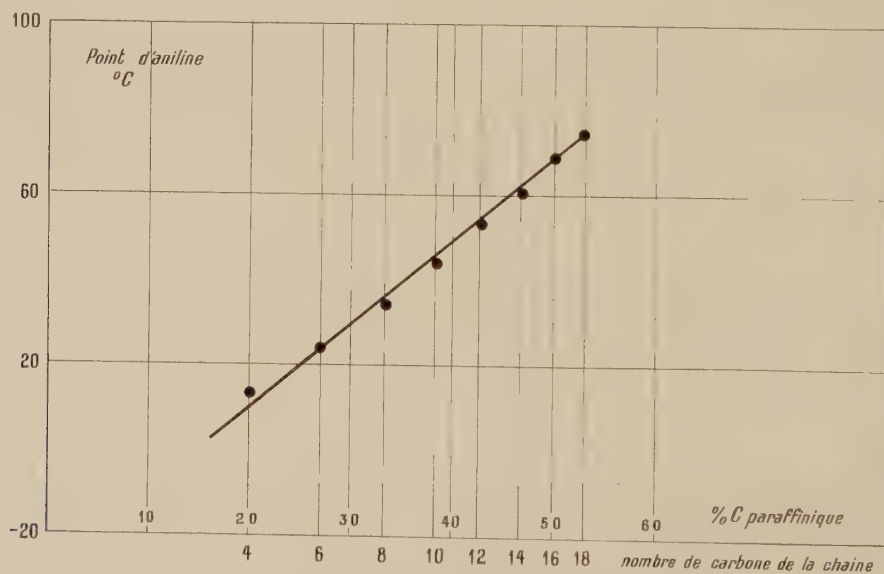


FIG. 9. — Variation du point d'aniline en fonction du % C paraffinique (cas des alcoylcyclohexyltétralines).

● Chaînes d'alcools primaires normaux

2.5. Indice de viscosité.

L'indice de viscosité de DEAN et DAVIS (96) définit la variation de la viscosité d'un liquide entre deux températures fixées d'avance. Plus cet indice est élevé, moins la viscosité change entre ces deux températures. La figure 6 représente la variation de l'indice de viscosité en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne pour la série d'alcoylcyclohexyltétralines préparée à partir d'alcools normaux. L'allure de la courbe ainsi obtenue concorde bien avec ce que l'on pouvait escompter. En effet, l'on sait que les hydrocarbures aliphatiques et surtout ceux à chaîne droite présentent en général des caractéristiques viscosité-température meilleures que celles observées avec les hydrocarbures aromatiques ou naphténo-aromatiques. On constate que dans le cas des alcoylcyclohexyltétralines synthétisées à partir d'alcools normaux l'influence de la structure aromatique et hydroaromatique reste prépondérante jusqu'aux chaînes en C_{14} et C_{16} , ce qui se traduit par un faible indice de viscosité. Toutefois, au-delà de la chaîne en C_{10} l'influence de celle-ci se fait sentir et l'indice de viscosité augmente notablement tendant vers des valeurs voisines de celles des hydrocarbures paraffiniques à longue chaîne.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le présent travail a été entrepris en vue de rechercher des relations entre les propriétés et la structure des additifs dispersants pour les lubrifiants.

Ayant choisi les sulfonates de la série d'alcoylcyclohexyltétralines, non signalés dans la littérature, nous avons étudié la synthèse de la cyclohexyltétraline, puis celle des alcoylcyclohexyltétralines. La méthode finalement retenue est l'alcoylation de la tétraline par le cyclohexène en présence de Cl_3Al suivie de la condensation de la cyclohexyltétraline avec les alcools aliphatiques à longue chaîne en employant le trifluorure de bore et l'anhydride phosphorique comme catalyseurs.

Dix hydrocarbures nouveaux ont été ainsi préparés. Trois d'entre eux, à longueurs de chaînes différentes (8, 12 et 18 C), ont été sulfonés à l'oléum puis transformés en sulfonate de sodium, de calcium et de baryum.

En ce qui concerne les relations propriétés-structure, l'étude effectuée avec ces sulfonates a conduit aux conclusions suivantes :

— La solubilité des sulfonates en milieux non polaires (heptane, huile de vaseline) augmente avec la longueur de la chaîne paraffinique présente dans leur molécule.

— Pour le même radical organique, le sulfonate de Na est moins soluble que le sulfonate de calcium dans les solvants non polaires.

— Le sulfonate de Ca et celui de Ba dérivés du même hydrocarbure présentent une activité dispersive très voisine. La nature du métal ne semble pas avoir une importance très marquée du moins en ce qui concerne les alcalino-terreux.

— Pour le même cation, les propriétés dispersives augmentent avec le poids moléculaire (ou la longueur de la chaîne alcoyle). Ainsi, l'octadécylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca présente une activité nettement supérieure à celle de l'octylcyclohexyltétraline sulfonate de Ca, pris à la même concentration molaire.

Au sujet des hydrocarbures à haut poids moléculaire (alcoylcyclohexyltétralines) les relations suivantes ont été dégagées :

L'indice de réfraction et la densité diminuent régulièrement dans cette série au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alcoyle augmente.

Une relation linéaire simple existe entre l'indice de réfraction et la densité à une même température.

Le point d'aniline et l'indice de viscosité augmentent rapidement avec l'accroissement de la longueur de la chaîne alcoyle.

Les produits mis au point dans ce travail peuvent trouver des utilisations dans d'autres études telle que l'électrochimie en milieu non polaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ARTOZOUL (J.), AVICO (G.), BOISSELET (L.) et POUSSIN (A.). — Actes et documents du IV^e Congrès Mondial du Pétrole, Rome, 1955. Rome. Section VI, p. 105. Edit. Carlo Colombo.
- (2) COURTEL (R.), BERNELIN (B.) et LARBRE (J.). — Contribution à l'étude fondamentale de la détergence dans les huiles pour moteur Diesel. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1955, **X**, 5, p. 477-486.
- (3) LARBRE (J.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **240**, 2232.
- (4) LARBRE (J.). — Les huiles détergentes et leurs propriétés dispersives. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1956, **XI**, 10, 1298-1312.
- (5) LARBRE (J.). — Isostères et phénomènes physicochimiques. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1957, **XII**, 9, 995-1002.
- (6) BRIANT (J.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1958, **246**, 3634.
- (7) BERNELIN (B.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1958, **246**, 3637.
- (8) BERNELIN (B.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1958, **247**, 78.
- (9) BRIANT (J.) et BERNELIN (B.). — Suspension en milieu hydrocarbure. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1959, **XIV**, 12, 1767-1772.
- (10) LARBRE (J.) et BRIANT (J.). — Le dosage des organo-sels par conductimétrie en milieu benzène-alcool. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1960, **XV**, 7-8, 1170-1180.
- (11) BATIQUE (G.). — *Conservatoire National des Arts et Métiers*, Thèse, juin 1960, Paris.
- (12) BRIANT (J.). — Les phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure et l'épaisseur de la double couche. (Thèse) *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1961, **XVI**, 6 et 7-8, 1-75.
- (13) MAC NAB (J. G.), WINNING (W. C.), BALDWIN (B. G.) et MILLER (F. L.). — *S. A. E. Trans.*, U. S. A., 1941, **39**, 309.
- (14) FAUST (J.). — *Lubric. Engng*, U. S. A., 1954, **10**, 345.
- (15) TALLEY (S. K.) et LARSEN (R. G.). — *Industr. Engng. Chem.*, U. S. A., 1943, **15**, 91, Anal. Edition.
- (16) MAC KEE (S. A.) et FRITZ (A. R.). — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1949, **21**, 568.
- (17) JOLIE (R. M.). — *Proc. 5th world Petroleum Congress*, New York 1959. Sect. V, paper 23, 307.
- (18) MAC NAB (M.) et DE GOLDIN (A.). — *In-génieurs de l'Automobile, Fr.*, 1960, **33**, 82.
- (19) SCHILLING (A.). — Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs. *Technip*, Paris, 1962.
- (20) GROFF (J. L. E.). — A B C du graissage. *Technip*, Paris, 1961.
- (21) LARBRE (J.). — Cours de graissage. *I. E. N. S. P. M.*, 1961.
- (22) THORNLEY (G. H.). — *Inst. Petr. Review (London)*, 1960, **14**, 69.
- (23) BASCOM (W. D.), KAUFMAN (S.) et SINGLETERRY (C. R.). — *Proc. 5th World Petrol. Congress*, New York, 1959. Sect. VI, paper 18, 277.
- (24) BARWELL (F. T.), GRUNBERG (L.), MILNE (A. A.) et WRIGHT (K. H. R.). — *Actes et Documents du IV^e Congrès mondial du pétrole*, Rome, 1955. Edit. Carlo Colombo, Rome. Sect. VI, p. 115.
- (25) PERI (J. B.). — *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 1958, **35**, 110.
- (26) WEAMER (G. I.). — *Petr. Ref.*, U. S. A., 1959, **38**, 9, 215.
- (27) SMALHEER (C. V.) et MASTIN (T. W.). — *Symposium on Lubrication*, Manchester, Grande-Bretagne, 1956. Preprint 28.
- (28) LESLIE (R.). — *Manufacturing Chemist*, G. B., 1950, **XXI**, 10, 417.
- (29) PETROFF (G. S.). — Brevet allemand, n° 264, 785.
- (30) SCHESTAKOFF (P. I.). — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1913, 45, 664.
- (31) VON PILLAT (S.), SEREDA (J.) et SZANKOWSKI (W.). — *Petroleum Zeit.*, 1933, **29** (3), 1.
- (32) SPERLING (R.). — *Industr. Engng. Chem.*, U. S. A., 1948, **40**, 890.
- (33) DAVID. — *J. Inst. Petrol.*, G. B., 1949, **35**, 563.
- (34) SACHANEN (A. N.). — *The Science of Petroleum* : V, part. I p. 68. *Brooks et Dunstan, Oxford Univ. Press.*, London, 1950.
- (35) KING (R. W.), KUST (M. A.) et KURTZ (S. S.). — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1960, **32**, 738.
- (36) KING (R. G.) et THIELCKE (G. W.). — Brevet américain, n° 2764548.
- (37) KIMBARA (R.). — Brevet anglais, n° 502964.
- (38) STANLEY et OLPINIELLIS. — Brevet américain, 2017995.
- (39) LUNTZ (H. H.) et POPOVAC (D. O.). — Brevet américain, n° 2768199.
- (40) SUER (W. M.). — Brevet américain, n° 2760970.
- (41) GELULEIN (F. W.) et REASS (C. A.). — Brevet américain, n° 2843626.

- (42) GILBERT (E. E.) et VELDHUIS (B.). — *Industr. Engng Chem., U. S. A.*, 1958, **50**, 997.
- (43) DJAVANMARD-HAGHI (H.). — Brevet français, n° 1264594.
- (44) SWISHER (R. D.), KAELEBLE (E. F.) et LIU (S. K.). — *J. Org. Chem., U. S. A.*, 1961, **26**, 4066.
- (45) ARTOZOUL (J.). — Thèse, Université de Strasbourg, 1956.
- (46) BODROUX (D.). — *Ann. Chim., Fr.*, 1929, [10], **11**, 511.
- (47) KUTZ (W. M.), NICKELS (J. E.), Mc GOVERN (J. J.) et CORSON (B. B.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4026.
- (48) MONTEILS (Y.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, 637.
- (49) COOK (J. W.) et LAWRENCE (C. A.). — *J. Chem. Soc., G. B.*, 1936, 1431.
- (50) BUU-HOI (N. P.), CAGNIANT (P.) et MENTZGER (C.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1944, **5**, **11**, 127.
- (51) SCHROETER (G.). — *Brennst. Chem. Dtsch.*, 1920, **1**, 39, (*Chem., Abstr.*, 1921, **15**, 525).
- (52) SCHROETER (G.). — *Ber.*, 1924, **57 B**, 1990 (*Chem. Abstr.*, 1925, **19**, 1270).
- (53) BOEDTKER (E.) et RAMBECH (O.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1924, **35**, 631.
- (54) MAYER (H.) et BERNHAUER (K.). — *Monatsh. Chem., Österr.*, 1929, **53** et **54**, 721.
- (55) Mc KENNA (J. F.) et SOWA (F. J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 470.
- (56) TOUSSAINT (N. F.) et HENNION (G. F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1145.
- (57) Brevet américain, n° 2486417 (*Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 2024).
- (58) TOPCHIEV (A. V.), YEGOROVA (G. M.) et AIZINOV (R. S.). — *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1950, **74**, 295.
- (59) MONACELLI (W. J.) et HENNION (G. F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1722.
- (60) PRICE (C. C.) et CISKOWSKI (J. M.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2499.
- (61) ROMADANE (I.). — *Zh. Obshch. Khim., U. R. S. S.*, 1957, **27**, 1833.
- (62) ROMADANE (I.). — *Zh. Obshch. Khim., U. R. S. S.*, **27**, 1939.
- (63) Brevet américain, n° 2 390 835 (*Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 2849).
- (64) ROMADANE (I.) et RENDEL (T. I.). — *J. Gen. Chem. (U. R. S. S.)*, 1956, **26**, 215.
- (65) STREITWIESER (A.), STEVENSON (D. P. Jr) et SCHAEFFER (W. D.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1110.
- (66) ROMADANE (I.) et PELCHERS (J.). — *Zh. Obshch. Khim., U. R. S. S.*, 1959, **29**, 103.
- (67) STREITWIESER (A. Jr) SCHAEFFER (W. D.) et ANDREADES (S.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1113.
- (68) MATSUKAWA (T.) et KUWATA (T.). — *J. Soc. Org. Synthetic Chem., (Japan)*, 1950, **8**, 27 (*Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 5921).
- (69) OLSON (A. C.). — *Industr. Engng Chem., U. S. A.*, 1960, **52**, 833.
- (70) PRICE (C. C.). — *Chem. Rev., U. S. A.*, 1941, **29**, 37.
- (71) BROWN (H. C.) et NELSON (K. L. R.). — *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, **3**, p. 465. B. T. Brooks, etc., Reinhold Publ. Corp. New York 1955, 1^{re} éd.
- (72) LANTZ. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1935, **201**, 149.
- (73) SUTER (C. M.) et WESTON (A. W.). — *Organic Reactions*, **III**, chap. 4. R. A. Adams, etc., J. Wiley & Sons, New York, 1956 (6^e éd.).
- (74) GASSELIN (V.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1831 (3), **7**, 17.
- (75) BOWLUS (H.) et NIEUWLAND (J. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3835.
- (76) MASAYA OGAWA. — *J. Chem. Soc. Japan, Ind., Chem. Sect.*, 1952, **55**, 527 (*Chem. Abstr.* 1954, **48**, 4291 h).
- (77) TOWLE (A.) et VAILE (P. E. B.). — *J. Inst. Petrol., G. B.*, 1953, **39**, 581.
- (78) FREUND (M.) et BENCZE (P.). — *Erdöl u. Khole, Dtsch.*, 1961, **14**, 717.
- (79) MABERY (C. F.). — *Amer. Chem. J.*, 1897, **19**, 419.
- (80) CARPENTER (J. A.). — *J. Inst. Petroleum Tech.*, 1926, **12**, 518.
- (81) SACHANEN (A.) et WIRABIANZ (R.). — *Erdöl u. Teer*, 1933, **9**, 187.
- (82) SACHANEN (A.) et WIRABIANZ (R.). — *Petroleum Z.*, 1929, **25**, 867.
- (83) WILSON (W. J.) et ALLIBONE (B. C.). — *J. Inst. Petroleum Tech.*, 1925, **11**, 180.
- (84) HUGEL (G.). — *Chim. et Industr., Fr.*, 1932, **26**, 1282.
- (85) MIKESKA (L. A.). — *Industr. Engng Chem., U. S. A.*, 1936, **28**, 970.
- (86) COSBY (J. N.) et SUTHERLAND (L. H.). — *Proc. Amer. Petrol. Inst.*, 1940, **22**, III, 13.
- (87) SCHIESSLER (R. W.), COSBY (J. N.), CLARKE (D. G.), ROWLAND (C. S.), SLOATMAN (W. S.) et HERR (C. H.). — *Proc. Amer. Petrol. Inst.*, 1942, **23**, III, 15.
- (88) SCHIESSLER (R. W.), CLARKE (D. G.), ROWLAND (C. S.), SLOATMAN (W. S.) et HERR (C. S.). — *Proc. Amer. Petrol. Inst.*, 1943, **24**, III, 49.
- (89) SCHIESSLER (R. W.), HERR (C. H.), RYTINA (A. W.), WEISEL (C. A.), FISCHL (F.), Mc LAUGHLIN (R. L.) et KUEHNER (H. H.). — *Proc. Amer. Petrol. Inst.*, 1946, **26**, III, 254.
- (90) SCHIESSLER (R. W.) et WHITMORE (I. C.). — *Industr. Engng. Chem., U. S. A.*, 1955, **47**, 1660.
- (91) SMITH (J. C.), ANDERSON (D. G.), et ROLLINGS (R. J.). — *J. Chem. Soc., G. B.*, 1953, 443.
- (92) SMITTENBERG (J.) et MULDER (D.). — *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1948, **67**, 813.
- (93) KURTZ (S. S.) et WARD (A. L.). — *J. Franklin Inst., U. S. A.*, 1936, 222, 563.
- (94) VAN NES (K.) et VAN WESTEN (H. A.). — *Aspects of the Constitution of Mineral oils*, p. 185. Elsevier Publ. Co., New York, 1951.
- (95) CHAVANNE (G.) et SIMON (L. J.). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1919, **168**, 1111.
- (96) DEAN (E. W.) et DAVIS (G. H. B.). — *Chem. and Met. Engng., U. S. A.*, 1929, **36**, 618.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RELATIONS ENTRE LA STABILITÉ THERMIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES ET LEUR STRUCTURE CHIMIQUE

VU ET APPROUVE :

Paris, le 25 mai 1962

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences;*

MARC ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

JEAN ROCHE

